

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Wien / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL, Graz / B. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, O. Daferi-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Ecgriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, W. Gellmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestien-Delft, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kissler-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Paris, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoor-Tübingen, J. Knoon-Brno, L. Koller-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odesa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Majjaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Molati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Nieder-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Paul-Wien, E. Philipp-Innsbruck, L. Plincussen-Berlin, D. Prianschnikow-Moskau, H. Pribram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sa-Madrid, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-München, H. Schmaltuss-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoor-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. B. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Praha, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, F. Zarblucky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen:	pag.	pag.
W. F. Whitmore und H. Schneider: The Microscopic Identification of the Elements of the Platinum Group and Gold (mit 31 Textabbildungen und 47 Tabellen) . . .	279	nerali II. Colori azzurri e verdi (mit 4 Textabbildungen und 2 Tabellen) . . . 344
A. A. Benedetti-Pichler: Unterricht in Mikrochemie und chemischer Mikroskopie, Ziel, Organisation und Durchführung . . .	320	R. Fischer und W. Paulus: Der mikrochemische Nachweis des Coniins und Nikotins (mit 2 Textabbildungen) . . . 356
J. V. Dubský, A. Okáč und J. Trilek: Über die Wismut-charakterisierenden Atomgruppen (mit 1 Tabelle) . . .	332	J. M. Korenman: Mikrolodatometrische Bestimmungen (mit 3 Tabellen) . . . 361
S. Augusti: Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori mi-		Ausbildung für mikrochemische Arbeiten . . . 365
		Bücherschau . . . 368
		Varia . . . 372

Mit 37 Textabbildungen und 53 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1935

Wie empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25

Postspark.-Konto 48.473

**Alle Apparate für die
quantitative organische Mikroanalyse**

nach F. Pregl

**Alle mikrochemischen
Apparate und Behelfe**

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

**Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate**

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei,
Schleiferei, und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

THE MICROSCOPIC IDENTIFICATION OF THE
ELEMENTS

of the

PLATINUM GROUP AND GOLD

by

WILLET F. WHITMORE and HERMAN SCHNEIDER

Polytechnic Institute of Brooklyn, 99 Livingston Street, Brooklyn, New York,
U.S.A.

(Eingelangt am 30. März 1934.)

Introduction

The elements of group VIII, commonly known as the platinum group and consisting of the two triads ruthenium, rhodium and palladium; and osmium, iridium and platinum, together with gold of group I, which is very often associated with one or more of these metals in the arts, offer a particularly lucrative field for study by the methods of chemical microscopy.

Many excellent methods have been developed for the analysis of the group by a combination of the so-called wet methods and assay determinations. Among these may be mentioned those of NOYES and BRAY (1), HOPKINS (2), SCHOELLER and POWELL (3), FRIEND (4), and OGBURN (5). These, however, are all long and tedious and involve a great many time consuming operations. In every case the element in its final analysis must be separated from the others by reduction to the metal with subsequent recognition and determination.

From a casual glance at any of these methods it becomes apparent immediately that the qualitative analysis of this group involves difficulties rarely encountered in the course of ordinary analysis. Among these may be mentioned the difficulty of getting the metals into solution, the instability of such compounds as Na_2OsCl_6 , the volatility of the oxides of ruthenium and osmium, and the similarity of the behavior of these elements towards

reagents. Success under these conditions requires not only extremely careful and painstaking manipulation, but a thorough knowledge of the chemical behavior of each element as well.

Microscopical analytical methods which have been developed for some of the other groups have been found to be convenient, rapid and accurate. This was indicated in the work of W. F. WHITMORE and FRANK SCHNEIDER on the "Application of Microscopic Analysis to Mixtures of Metals and Alloys" (6) (7).

The elements of the platinum group have been the subject of many original investigations. Also some work appears to have been done on the group as a whole. Among these may be listed the work of GUTBIER (8), JORGENSEN (9), RIES (10) and WILM (11). These earlier works deal primarily with the study of particular complexes on the basis of WERNER's theory. A more recent work, that of OGBURN (12), deals with the detailed analytical study of the insoluble compounds formed with many inorganic and organic reagents and the application of these to the qualitative and quantitative determination of the elements. All of this work, however, is of a macro nature and very little appears to have been done on the application of these compounds or methods to the chemical microscopy of the group and practically nothing toward the development of a scheme for its microscopical qualitative analysis.

The platinum elements show a marked tendency to form with amines, alkaloids and related basic compounds the complex salts which form the basis for the concept of auxiliary valence by A. WERNER (13) now generally known as WERNER's theory. Many of these complex salts have a definite crystalline structure and the ability of the elements to form such compounds has undoubtedly been an important factor in evolving specific tests for some of them even when determinations must be made in the presence of any or all of the remaining elements of the group.

Salts of this type can be formed directly by the action of such reagents as the aliphatic and aromatic amines and many of the alkaloids with the chloride solutions of the metals. While these salts show varying degrees of solubility, many develop, under the ordinary conditions of the test, as insoluble crystalline precipitates. The crystals are characteristic and furnish the basis for the recognition of the presence of the element.

The pronounced tendency of the platinum elements to form such complex compounds, of varying degrees of solubility, was the underlying factor in the selection of the various amines and some of the alkaloids as reagents in an effort to develop complexes of characteristic crystalline form.

It was therefore our hope that the use of compounds of this type would yield solid phases of such solubility behaviour, color and crystalline form as to be suitable for the identification and characterization of these metals. We were not particularly interested in the structure or formulae of these test forms, it being our objective to devise suitable micro tests which could be easily applied, and successfully employed, under a fairly wide range of conditions. It is our opinion, however, that these test forms, which are precipitated and whose formation constitutes the test, are compounds which according to the WERNER classification may be formulated as follows:

I. $[\text{PtCl}_6]\text{M}_2$	Salts of chlor platinumic acid
II. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]\text{M}$	Pentacido-ammino platinumic salts
III. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	Tetracido-diammino platinumic salts
IV. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$	Triacido-triammonio platinumic salts
V. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	Diacido-tetrammino platinumic salts
VI. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	Acido-pentammino platinumic salts
VII. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	Hexammino-platinum salts

In these formulae other metals of the platinum group may replace platinum, and other negative groups may replace chlorine. M = monovalent positive element or group.

Since the solutions employed were mostly acid, it is probable that most of the forms correspond with formula I.

Experimental Procedure

The elements required for the experimental part of this work consisting of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum and gold were obtained in the form of pure chlorides with the exception of osmium which could be obtained only in the form of the volatile tetroxide. These were made up into solutions as indicated below and, for convenience, are referred to hereafter as test solutions or test drops.

*Preparation of Test Solutions***Ruthenium —**

Ruthenium chloride was prepared by dissolving the pure salt in distilled water producing a clear, reddish-brown solution.

Rhodium —

Rhodium chloride was prepared by dissolving the pure salt in distilled water forming a clear pink solution.

Palladium —

Palladium chloride was prepared by dissolving the pure salt in distilled water forming a reddish-brown solution.

Osmium —

Since osmium could be obtained only as the volatile tetroxide, OsO_4 , it was necessary to convert this compound into some more stable form. One solution was prepared by gently heating the tetroxide with concentrated hydrochloric acid on the water bath and adding the requisite amount of potassium chloride to form potassium chlorosmate, K_2OsCl_6 . This was evaporated to dryness several times with concentrated hydrochloric acid and then taken up with water. The solution had a red color when first prepared but on standing several weeks changed to a yellow with a greenish tint. Evidence of decomposition was also noticed in the formation of a fine, almost black sediment, probably some lower oxide of osmium.

On account of the instability of the potassium chlorosmate solution another solution was prepared in which the osmium was converted into the sodium salt, Na_2OsCl_6 , which is considerably more soluble than the potassium salt. This solution proved much more satisfactory in that it did not show a tendency to decompose except to a very slight degree, and then only after standing several months.

Iridium —

Iridium chloride was prepared by dissolving the pure salt in water, giving a reddish-brown solution.

Platinum —

Platinic chloride was prepared by dissolving the pure salt in water forming a bright yellow solution and subsequently adding a few drops of hydrochloric acid.

Gold —

Gold chloride was prepared by dissolving the pure salt, auric chloride, in water forming a bright yellow solution.

Note: To each of these solutions several drops of hydrochloric acid were added in order to reduce as much as possible the tendency of the salts to decompose. They were then made up for test purposes in solutions of 1%, 2% and 5% concentration.

Reagents

In most instances the reagent was made up in a solution of 10% concentration from the compound in the highest purity obtainable. In those cases where the solubility of the substance did not permit of a solution of this concentration it was made up in a lower concentration or used as a saturated solution. The alkaloids were used in solutions of 1% concentration.

Procedure

All tests were carried out on the micro basis using a drop of the test solution on a glass slide to which a small drop of the reagent solution, or the reagent as a solid fragment, was added. Any reaction taking place or crystal formation was then observed by means of the microscope. The nature of the precipitate and the characteristic form of any crystalline structures which developed were then recorded. In many cases it was necessary to extend this period of observation until the drop had evaporated to dryness, since in some cases crystal formation would not take place until the drop became quite concentrated. These tests were carried out on solutions of the metals of 1% and 2% concentration. Early in the work it was learned that solutions of higher concentration, say 5%, would give such dense precipitates and crystal formations that

it was practically impossible to distinguish the exact crystalline form.

The procedure employed in studying the reactions and the crystal forms produced may be briefly summarized as follows:

I. To one drop of the test solution on a glass slide one small drop of the reagent solution is added. The nature of any precipitate and the characteristic form of any crystals are immediately observed under the microscope.

II. If no precipitate forms the drop is allowed to evaporate to determine if any crystals develop gradually. In many cases very definite and characteristic crystals appear only after standing for some time.

III. In some cases as the drop evaporates quietly, a meta stable solution is formed and no crystals appear. In such cases if the glass slide is scratched gently with a glass rod an abundant crop of crystals will form immediately. The crystals formed in this way are usually very well defined.

IV. It sometimes happens that a border of very irregular crystalline structures will develop around the edge of the drop as it evaporates. If some of these are broken up with a glass rod and pushed into the center of the drop, very often well defined and characteristic crystals will develop.

V. In order to obtain the effect of the reagent in its most concentrated form it has been found desirable, in some tests, to use it as a dry fragment. A small dry fragment of the reagent is added directly to the test drop and any reaction will take place in a zone extending outward from the reagent particle.

VI. Another method which gives very satisfactory results in many tests consists of evaporating the test drop to dryness on a glass slide by gently heating it in the micro flame. The reagent solution is then passed over this dried film as a narrow streak. This method appears to be well adapted in cases where a relatively high concentration of the element in the test drop is desirable.

If any deviation from the regular procedure described above has been employed in carrying out tests hereafter described, full mention will be made thereof in connection with the particular test.

Experimental Tests

The experimental data on the forms directly following constitute a record of the observations, made by means of the microscope, of the reactions of various reagents on the elements of the group. These records have been compiled, for purposes of comparison, so as to include on one sheet the tests with a single reagent on the seven elements of the group in the same concentration.

Thiosinamine and the alkaloids berberine, chinchonine, delphinin, heroine, hydrastine, narcotine and veratrine yield in most cases amorphous precipitates which vary in color from yellow to brown, but cannot be used for identification purposes.

The alkaloids coniine, morphine, narceine and solanine and the glyceriol digitalin apparently do not react with these metals, since in most cases no precipitation phenomena were observed.

Results of Tests

From an examination of the result of the various tests as recorded, it will be noticed that among the reagents used there were many which gave very definite and characteristic crystalline forms with more than one of the seven elements. In quite a few cases all of the elements formed amorphous precipitates or crystals with a single reagent. In such cases, while each individual element may give a characteristic form, when it alone is present, such tests were found to be of little value in detecting the presence of one element when one or more of the other elements are also present.

The three elements, osmium, iridium and platinum, which constitute a triad, show considerable similarity in their behaviour toward a particular reagent. That these three elements form an isomorphous series is evidenced by the identical crystalline structures produced by the three. Very often these elements show only a difference in the color or size of the crystal formed.

Platinum forms, with quite a few reagents, very distinct, bright-yellow octahedra. Iridium will form similar crystals, but invariably of a deep red color. Osmium will also form the regular octahedra generally of a deep garnet color, but with some reagents the crystals will take on a distinct yellow color similar to the platinum crystals.

To illustrate this property a few of the reagents with which isomorphous crystals of these elements were formed are listed herewith.

Reagent	Os	Ir	Pt
Potassium Nitrite	Red Oct.	Red Oct.	Yellow Oct.
Hexamethylene Tetramine	Yellow Oct.	" "	" "
Guanidine Hydrochloride	Red Oct.	" "	" "
Tetraethyl Ammonium Bromide	Yellow Oct.	" "	" "
Methylamine Hydrochloride	—	" "	" "
Ammonium Hydroxide	Red Oct.	" "	" "
Benzidine Hydrochloride	Yellow Needles	—	Yellow Needles
n-Butylamine Hydrochloride	Yellow hex. plates	Yellow hex. plates	—

Similarly with other reagents such, for example, as the alkaloids; brucine, cinchonidine, cocaine and strychnine, the crystalline forms that were produced were so nearly alike that it was impossible to distinguish one from the other.

The elements of the triad consisting of ruthenium, rhodium and palladium show much less uniformity in their reactions than was noted in the previous group. Palladium is the most reactive of the three and forms precipitates and definite crystalline forms with many of the reagents used. Ruthenium is much less reactive. Precipitates formed with this element are generally scant and crystals are small and poorly formed. Rhodium shows the least tendency to form precipitates or crystals and it is with exceptionally few of the reagents that this element gave any evidence of a reaction taking place. Precipitates were always scant and any crystals formed were extremely small and poorly defined. Gold, although not a member of this group, displays a marked tendency to form insoluble compounds and crystals with many of the reagents used.

*Resumé of the Most Characteristic
Tests for each Metal*

Ruthenium

Reagent:— Tetraethyl-Ammonium Bromide.

This reagent, either in a 10% solution or as a solid fragment, added to a test drop gives, on standing a short time, very characteristic, three-leaved, red, rosette-like forms. These gradually develop over the entire drop. This test may be used in the presence of the other elements of the group although its delicacy is reduced if the relative amounts of ruthenium in the test drop is small.

Reagent:— Methylamine Hydrochloride.

This reagent may be added to the test drop as a 10% solution or preferably as a solid fragment. On standing a short time a deep green ring will form around the circumference of the drop. As the drop evaporates the reagent will crystallize in the form of very large cubes and at the edge of the drop these will take on a very bright green color. This test may be used in the presence of all the other elements and appears to be very positive even in mixtures of the entire group.

Rhodium

No satisfactory reagent has been found for the microscopic detection of this element in the presence of all of the others.

Palladium

Reagent: Dimethylglyoxime.

To a test drop made acid with concentrated hydrochloric acid a fragment of dimethylglyoxime is added. An entangled network of long, slender, yellow needles develops around the reagent particle and radiates out into the drop. This test is specific for palladium and gives excellent results in the presence of all of the other elements.

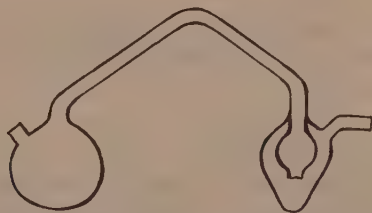
Reagent: Caffeine.

A drop of the reagent solution is added directly to the test drop. A dense mass of irregular transparent leaf-like structures develops gradually. This test can be used in the presence of all the other

elements. If gold is present very delicate, bright-yellow, needle-shaped crystals will develop around the edge of the drop. These, however, do not interfere with the test for palladium nor does the presence of palladium interfere with the use of this reagent in testing for the presence of gold.

O s m i u m

Since no satisfactory reagent for osmium has been found that could be used in the presence of the other elements, it is separated from a mixture by the distillation of the volatile tetroxide, OsO_4 . This is accomplished by means of a specially designed distilling apparatus (see illustration) in which about 5 drops of the mixture are placed. To this an equal volume of concentrated nitric acid is added. On heating this mixture gently the volatile osmium tetroxide is driven off and is collected in a 10% solution of potassium hydroxide. The osmium tetroxide will give a perceptible yellow color to the potassium hydroxide solution which will become darker and finally light red as more of the tetroxide is absorbed. When the distillation is completed, a drop of the distillate solution is placed on a glass slide. On standing a short time and as the drop evaporates, small, but well defined garnet red octahedra of K_2OsO_4 will appear.



Apparatus for the Distillation of Osmium Tetroxide.

I r i d i u m

Reagent: Methylamine Hydrochloride.

When this reagent is used for determining the presence of ruthenium it can serve simultaneously as a test for iridium. The reagent is added to the test drop as a solid fragment. The formation of deep red octahedra, and lighter red hexagonal plates

around the reagent particle indicates the presence of iridium. This test may also be used for platinum if iridium is absent. In this event small, bright-yellow, well-formed octahedra show the presence of platinum.

Platinum

Reagent: Meta-Toluidine Hydrochloride.

On adding a fragment of the reagent to the test drop sheaves of long, slender, yellow crystals form around the edge of the drop. These develop gradually.

Reagent: Meta-Phenylenediamine.

A fragment of the reagent is added to the test drop. On standing a short time, long, slender, bright yellow, needle-shaped crystals develop around the edge of the drop.

Reagent: Diethylamine Hydrochloride.

A test drop of the mixture is evaporated to dryness on the glass slide. A narrow streak of the reagent solution is then passed over this dried film. Bright yellow crystals will form immediately. Many of these are diamond shaped flat plates. Short, hexagonal prisms with beveled ends and octahedra with truncated apices also appear. This reagent may also be used as a dry fragment.

Gold

Reagent: Caffeine.

A drop of the reagent solution is added directly to the test drop. On standing a short time very delicate, bright yellow, hair-like crystals arranged in tufts will form around the edge of the drop. This reagent can be used for testing for gold and palladium simultaneously as described under palladium.

A very desirable method for determining the presence of gold consists in separating it from the other elements by extraction with ethyl acetate (1). To about one-half cc. of the test solution in a small test tube, double the volume of ethyl acetate is added and then shaken vigorously. After settling, the acetate layer is drawn off with a small pipette. The solution is extracted two more times with fresh portions of ethyl acetate. The ethyl acetate extractions are carefully evaporated and the residue dissolved in a

little water and dilute hydrochloric acid. The presence of gold is then determined by adding a fragment of ammonium thiocyanate to a test drop of the gold solution. AuCNS will separate as orange-red branching forms resembling tufts of moss.

Qualitative Analysis of the Group

A careful study and comparison of the results of the many experimental tests carried out has made it possible to develop a method for the microscopical qualitative analysis of the group. This method does not however, include rhodium since a positive test for this element in the presence of the others has not yet been found.

Analytical Procedure

A

Au — Extract gold from test solution by means of ethyl acetate.

(a) Ethyl acetate extract: Evaporate, dissolve residue in water and dilute hydrochloric acid.

Test for gold by means of ammonium thiocyanate.
Confirm by testing with caffeine.

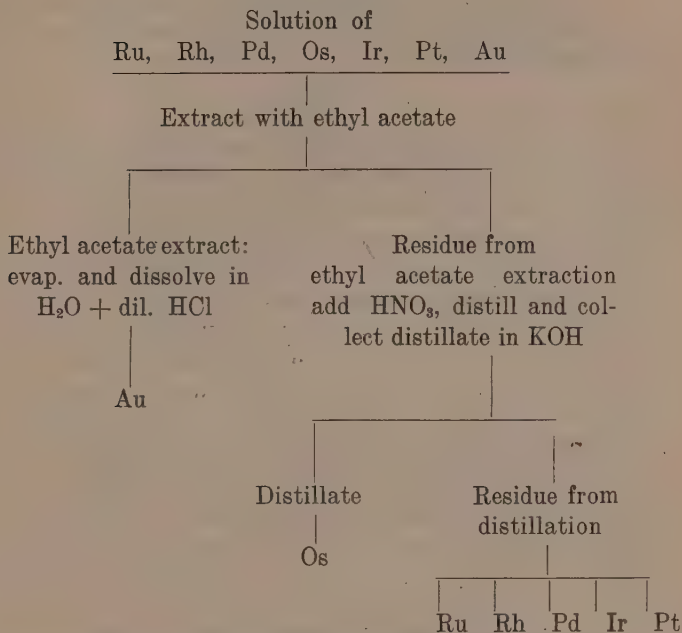
(b) Ethyl acetate residue. Treat as B.

B

Os — Distill the ethyl acetate residue solution with nitric acid and collect the volatile osmium tetroxide in a solution of potassium hydroxide.

Test potassium hydroxide solution of osmium directly for K_2OsO_4 .

If osmium is present, it is desirable to continue the distillation for a period of about one-half hour to insure its complete separation. Since it is no longer necessary to collect the volatile tetroxide this may be done conveniently by transferring the solution to a small beaker and boiling gently with the addition of concentrated nitric acid as required. Finally evaporate nearly to dryness and then add concentrated hydrochloric acid. Evaporate this on the water bath to a syrupy consistency with hydrochloric acid several times and finally nearly to dryness. Take up with a little water and proceed as under C.

Scheme of Analysis

Tests for the individual elements are carried out as described under "Analytical Procedure".

C

Residue from Osmium distillation.

Pd — One drop of C.

Acidify with hydrochloric acid.

Test with dimethyl glyoxime. Confirm by testing with caffeine.

Ir — One drop of C.

Test with a solid fragment of methylamine hydrochloride.

Ru — One drop of C.

Test with a solid fragment of methylamine hydrochloride.

Confirm by testing with tetraethyl ammonium bromide.

Pt — One drop of C.

Test with a solid fragment of meta-phenylenediamine. Confirm by testing with a solid fragment of meta-toluidine hydrochloride.

Summary

In this microscopic study of the elements of the platinum group their behavior toward many reagents was observed and from the results of these tests some information undoubtedly of value in chemical microscopy has been obtained.

The group as a whole, with possibly the exception of ruthenium and rhodium shows a predominating tendency to form salts of a definite crystalline form, which it is reasonable to assume are, in many cases, complex compounds of the WERNER type.

The triad made up of osmium, iridium and platinum forms an isomorphous series as is clearly apparent in the isomorphous crystals formed with the same reagent in many of the tests.

A method for the microscopical analysis of the group has been developed. However, up to the present time, a satisfactory test for determining the presence of rhodium when other elements of the group are also present, has not been developed. In the analytical method it was found desirable to separate gold from the rest of the group by extraction with ethyl acetate and osmium by distillation of the volatile tetroxide. Both of these separations can be carried out very quickly and simply and are a decided advantage in that the residues from these two separations will contain only a maximum of five elements instead of a possible seven in the original solution. Interferences in testing directly for the presence of the remaining elements will therefore be lessened by the absence of these two.

The analytical method as outlined has been used by the writer in analyzing unknown solutions with gratifying results. It is certain that with very little training in the technique of chemical microscopy similar results can be obtained by any careful worker.

Since some of the basic substances form definite crystalline compounds with the elements of the platinum group it is evident that these elements may be used, in certain cases, to identify a number of these basic compounds.

Microscopic Tests

Test Material 1% Solution

Reagent Ammonium Hydroxide — 1 : 3 Solution of conc. NH_4OH

Test Material	Description
RuCl_3	A dark brown, flocculent precipitate forms immediately
RhCl_3	No apparent reaction
PdCl_2	A scant, brownish-yellow, flocculent precipitate forms immediately, This precipitate gradually dissolves.
Na_2OsCl_6	On standing a short time some small, well defined, purplish-red octahedra develop near the edge of the drop. 
IrCl_3	The test drop is immediately decolorized. On standing some very small, deep red, octahedra form around the edge of the drop.
H_2PtCl_6	Many small, but well defined, bright-yellow octahedra appear gradually near the edge of the drop.
AuCl_3	A yellow, amorphous precipitate forms immediately.

Test Material 2% Solution

Reagent Ammonium Oxalate — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction
RhCl_3	No apparent reaction
PdCl_2	Long, slender, bright-yellow prisms appear very gradually around the test particle, and also around edge of drop.
Na_2OsCl_6	Many garnet-red octahedra appear gradually, first around the edge and then over entire drop.
IrCl_3	Many deep purple octahedra develop immediately.
H_2PtCl_6	A great many, bright-yellow octahedra appear immediately.
AuCl_3	A blue amorphous precipitate forms around the test particle immediately.

Test Material 1% Solution

Reagent Cesium Chloride — Solid fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A scant precipitate of extremely fine grains is formed first. On standing some very small reddish-brown crystals form at the circumference, some of which appear to be poorly formed octahedra. On further standing and as drop evaporates peculiar branching and radiating forms develop.
RhCl_3	A scant very fine precipitate forms which is barely visible.
PdCl_2	Immediate formation of long, very slender, brown acicular crystals with ends tapering to a point. These occur around the circumference, also as crosses and radiating clusters.
IrCl_4	A reddish-brown precipitate of very fine grains is formed. On standing a number of very small octahedra and rosette-like forms develop near the circumference.
H_2PtCl_6	There is an immediate formation of a great number of very small yellow octahedra. Like K_2PtCl_6 but smaller.
Na_2OsCl_6	A reddish-yellow precipitate forms immediately. Under higher magnification this is seen to consist of a mass of very small crystals. These are reddish-yellow in color and have the form of three-armed rosettes. Many clusters also appear and at the edge of the drop some poorly formed octahedra develop.
AuCl_3	At first a dense brownish-yellow, amorphous precipitate is formed. Throughout this mass a great number of bright yellow crystals of rectangular form and fair size develop.



Test Material 1% Solution

Reagent Potassium Nitrite — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A deep green coloration develops around the test particle and a very fine granular precipitate is gradually formed.
RhCl_3	An extremely fine, granular precipitate develops throughout the drop. Around the edge a great number of poorly formed octahedra develop. These are all very small and have rounded angles.
Na_2OsCl_6	No precipitate is formed immediately but as the drop evaporates many, deep-red, octahedra appear, near the circumference first, then throughout the entire drop.
PdCl_2	No precipitate is formed when the reagent particle is added to the test drop. After standing a very short time the surface of the slide is scratched with a glass rod and there is an immediate formation of a great many long slender prisms. These are extremely long and have square ends. Their color is light yellow.
IrCl_3	On standing, a few very small, rather poorly formed black octahedra develop.
H_2PtCl_6	A great mass of irregular and poorly formed octahedra are developed immediately throughout the drop. Around the circumference better formed small yellow octahedra appear.
AuCl_3	A very fine dark granular precipitate is formed immediately.



Test Material 1% Solution

Reagent Sodium Iodide — Dry Fragment then Ammonium Hydroxide

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction with NaI . On adding a drop of NH_4OH a dense, dark brown, amorphous precipitate forms immediately.
RhCl_3	No apparent reaction with NaI . On adding a drop of NH_4OH a yellow flocculent precipitate forms immediately.
PdCl_2	With NaI a very dense granular precipitate forms immediately. On adding a drop of NH_4OH a network of long, slender, dark brown, needle-shaped crystals form around the NaI particle.
Na_2OsCl_6	No apparent reaction with NaI . On adding a drop of NH_4OH no apparent reaction.
IrCl_3	On adding the NaI a slight darkening of the color of the test drop occurs. On adding a drop of NH_4OH the color of the drop clears and it takes on a pale green color. As the drop evaporates a great many three and four pointed stars appear around the circumference.
H_2PtCl_6	On adding the NaI a deep red coloration develops around the test particle. On adding a drop of NH_4OH the red color disappears and a great many reddish octahedra and star-like forms appear.
AuCl_3	On adding the NaI a black granular precipitate extends out from the test particle in the form of a ring. On adding a drop of NH_4OH a dense brown flocculent precipitate forms throughout the drop.



Test Material 2% Solution
Reagent Amidopyrine — Solution

Test Material	Description
RuCl ₃	No apparent reaction.
RhCl ₃	No apparent reaction.
PdCl ₂	A dense, yellow precipitate forms immediately. This consists of a mass of very small, yellow, spindle or boat-shaped crystals. Many of these occur in clusters.
Na ₂ OsCl ₆	On standing many, bright yellow, irregular crystalline forms develop around the edge of the drop. Among these bright yellow, hexagonal plates of fair size appear. Seeding the drop with the crystals that first form around the edge causes a more abundant development of these hexagonal plates.
IrCl ₄	The test drop is immediately decolorized. No precipitate or crystals are formed.
H ₂ PtCl ₆	On standing a short time some irregular, yellow, crystalline structures form around the edge of the drop. Among these there appear some pale yellow, flat, hexagonal plates; also some prisms which appear to be hexagonal in form. Seeding the drop with some of the crystals first formed around the edge causes a more abundant crystal formation.
AuCl ₃	A beautiful bluish purple precipitate forms immediately. This precipitate is made up of very small rounded granules.

Test Material 1% Solution
Reagent Aniline Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A very scant, green, amorphous precipitate forms after standing some time.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A dense, yellow precipitate forms which consists of many small branching structures. Near the edge of the drop some bright yellow, rectangular prisms appear.
Na_2OsCl_6	A great many small radiating clusters of bright-yellow prisms appear gradually. On standing many bright-yellow hexagonal plates appear near the edge of the drop. Many of these resemble small rectangular prisms.
IrCl_3	A dense, green, amorphous precipitate is formed immediately. Throughout this precipitate a great many small, hexagonal plates appear. These occur singly and a few in radiating clusters.
H_2PtCl_6	A dense, pale yellow precipitate forms immediately around the test particle. Throughout this precipitate many, light yellow, rectangular prisms develop. Many of these occur in groups in which the individual prisms are arranged parallel to each other.
AuCl_3	A green, amorphous precipitate forms immediately around the test particle.



Test Material 1% Solution

Reagent Benzidine Hydrochloride — 2.5% Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	A very scant precipitate forms on standing.
PdCl_2	A dense, bright-yellow, amorphous precipitate forms immediately.
Na_2OsCl_6	Many long, slender, bright-yellow, crystals develop immediately throughout the drop. These crystals grow to a very large size. All have ends cut at an angle to the long axis.
IrCl_4	A dense, bright-purple, amorphous precipitate forms immediately.
H_2PtCl_6	A dense, white or very faintly yellow precipitate forms immediately. This consists of a great many fine, slender, needle-shaped crystals forming an entangled mass over the drop.
AuCl_3	A very dense, bright-blue, amorphous precipitate forms immediately. This is surrounded by a narrow border of a bright purple precipitate. At the edge of the blue zone some irregular crystalline structures develop.

Test Material 2% Solution

Reagent N-Butylamine Hydrochloride

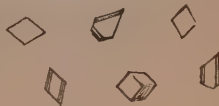
Test Material	Description
RuCl_3	Test drop gradually turns green.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A great many, small, reddish-yellow, rectangular plates of considerable size, appear immediately. Appears to be an excellent test for Pd.
Na_2OsCl_6	Many, bright-yellow, hexagonal plates develop gradually. These are all of fair size. Scratching the slide with a glass rod brings down a very abundant crop of these crystals.
IrCl_4	A great many purplish red hexagonal crystals appear. If the slide is scratched with a glass rod crystals develop very abundantly.
H_2PtCl_6	A very dense mass of leaflike structures form immediately.
AuCl_3	No apparent reaction.

Test Material 2% Solution
Reagent Dicyan-diamide — Solution

Test Material	Description
PdCl ₂	On standing a few irregular clusters of yellow, needle-shaped crystals appear at the edge of the drop. The other metals gave no reaction with this reagent.

Test Material 2% Solution
Reagent Diethylamine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl ₃	No apparent reaction.
RhCl ₃	No apparent reaction.
PdCl ₂	On standing for some time some irregular crystalline structures form around the edge of the drop. If these are broken up and pushed into the drop many crystalline forms appear. These are hexagonal and diamond-shaped flat plates of a pale purple color.
Na ₂ OsCl ₆	On standing for some time bright-yellow, diamond shaped plates, hexagonal plates and short hexagonal prisms with beveled ends appear.
IrCl ₄	On standing some time many, deep red, diamond-shaped plates appear. Some deep red short hexagonal prisms also appear.
H ₂ PtCl ₆	Many bright-yellow rhombs are formed immediately. There also appear short hexagonal prisms and some cubic forms.
AuCl ₃	Very long, bright-yellow, needle-shaped crystals develop around the edge of the drop. These gradually develop throughout the drop.



Test Material 1% Solution

Reagent Dimethylglyoxime — Solid Fragment

Test Material	Description
PdCl_2	An entangled mesh of very fine, long slender needles develops around the test particle and radiates from it into the drop. Crystals are yellow.
AuCl_3	A very fine granular precipitate develops gradually around the reagent particle. Under higher magnification this precipitate is shown to be composed of a great number of small prisms. The other metals did not react with this reagent.

Test Material 2% Solution

Reagent Guanidine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	Drop developed a green ring around the edge.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	No apparent reaction.
Na_2OsCl_6	After standing for some time, and as the drop evaporates many, deep-red, octahedra appear, first at the edge of the drop, then gradually throughout the entire drop. Many crystals formed in this test.
IrCl_3	Small very dark (purplish-red) octahedra form near the circumference of the drop.
H_2PtCl_6	Immediate formation of a great number of small yellow octahedra around test particle. These are smaller than when reagent is used as a solution although some larger crystals develop farther away from the test particle.
AuCl_3	Extremely long, slender needles form at the edge of the drop. These extend inward to and in some cases beyond the center of the drop.

Test Material 1% Solution
Reagent Hexamethylene Tetramine — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A dense brown amorphous precipitate forms around test particle immediately.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very dense yellow precipitate forms around the test particle. The precipitate is so dense that no crystalline forms can be distinguished.
Na_2OsCl_6	A dense granular precipitate forms immediately around the reagent particle. At the edge of this precipitate a great many small, but well defined, bright-yellow octahedra develop.
IrCl_3	A dark amorphous precipitate is formed immediately around the reagent particle. This precipitate gradually extends over the entire drop and at the edge develops into deep red octahedra. Most of these crystals are poorly formed.
H_2PtCl_6	A very dense yellow precipitate forms at once. On close examination it is seen that this precipitate is made up of very tiny yellow octahedra. At the circumference these are quite well developed though very small.
AuCl_3	A very dense yellow precipitate surrounds the test particle immediately. Around the circumference of this precipitate there extends into the drop an entangled network of straight, long, very slender, yellow crystals.

Test Material 1% Solution
Reagent Methylamine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
IrCl_3	A number of deep red hexagonal plates are formed throughout the drop. Also a great number of very small dark, almost black, octahedra.
H_2PtCl_6	A precipitate is formed immediately which consists of small bright yellow octahedra. These are particularly well developed and grow to a larger size near the circumference. A few yellow hexagonal plates are also formed.

Other metals give no test.

Test Material 2% Solution

Reagent Monomethylaniline

Test Material	Description
RuCl_3	A green, flocculent precipitate surrounds the reagent particle immediately.
RhCl_3	A scant, green, flocculent precipitate forms around the reagent particle.
PdCl_2	An exceedingly dense mass of irregular crystalline structures surrounds the reagent particle immediately. At the edge of this precipitate many small, bright-yellow rectangular prisms, some with pointed ends, appear. 
Na_2OsCl_6	A green, flocculent precipitate forms immediately. On standing some bright-yellow irregular crystalline structures develop throughout this precipitate.
IrCl_3	A green, flocculent precipitate forms immediately.
H_2PtCl_6	Irregular greenish-yellow, branching, crystalline structures develop immediately. A few hexagonal plates, greenish-yellow in color also appear.
AuCl_3	A bright-green, flocculent precipitate forms immediately. A great many small black granules also appear which seem to be metallic particles.

Test Material 2% Solution

Reagent Meta-Phenylenediamine — 10% Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	An amorphous, reddish-brown, precipitate forms.
PdCl_2	A very dense, yellowish-brown, amorphous precipitate forms.
Na_2OsCl_6	No apparent reaction.
IrCl_3	A reddish-brown, flocculent precipitate forms.
H_2PtCl_6	On standing, radiates of extremely long crystals develop at the edge of the drop. Similar forms also develop throughout the drop, though these are not made up of such large crystals.
AuCl_3	A dark, amorphous precipitate forms.

Test Material 2% Solution
Reagent Phenylhydrazine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A brownish-yellow, amorphous precipitate forms around the test particle immediately.
Na_2OsCl_6	No apparent reaction.
IrCl_3	The test drop is immediately decolorized in the area surrounding the reagent particle. On standing and as the drop evaporates some small, deep-red octahedra appear near the edge of the drop.
H_2PtCl_6	After standing for some time an extremely scant, very fine, amorphous precipitate forms around the reagent particle.
AuCl_3	A dense, blue, amorphous precipitate forms immediately around the reagent particle. Between the precipitate and the edge of the drop many crosses and clusters of irregular, bright-yellow crystals develop.

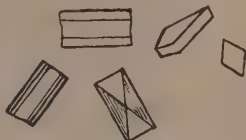


Test Material 2% Solution
Reagent Piperazine Hydrate — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A dense, dark brown amorphous precipitate forms immediately around the test particle.
RhCl_3	A dense yellowish-brown, amorphous precipitate forms around the test particle gradually.
PdCl_2	A very dense, yellow, amorphous precipitate forms immediately around the test particle. At the edge of this precipitate many light-yellow, needle-shaped crystals appear. These occur singly and in clusters.
Na_2OsCl_6	Some quite large, bright-yellow, rectangular prisms develop gradually around the test particle. All crystals are very well formed.
IrCl_3	The test particle is surrounded by a pale green zone. At the edge of this zone many small deep red octahedra appear.
H_2PtCl_6	The test drop is immediately surrounded by a great many pale yellow octahedra. Some short slender yellow prisms also appear.
AuCl_3	A reddish-brown, amorphous precipitate forms immediately around the test particle.

Test Material 2% Solution
Reagent Piperidine Hydrochloride

Test Material	Description
IrCl_3	A few very small, red octahedra develop at the circumference as the drop goes to dryness.
H_2PtCl_6	A great number of very small yellow octahedra and rectangular prisms are formed as drop evaporates to complete dryness.
AuCl_3	On standing, and as drop goes to dryness, quite a number of bright yellow crystals are formed. Many of these appear to be hexagonal prisms, others modified octahedra.



The other metals gave no reaction with this reagent.

Test Material 1% Solution
Reagent Pyridine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	Very small reddish-brown granules form around the circumference of the drop. These granules are of such a small size that no distinct crystalline form can be distinguished.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	Crosses and radiating clusters of slender prisms form at once. On standing small dark crystals develop on these forms at right angles to the long axis of the slender crystals.
Na_2OsCl_6	On standing, bright-yellow, irregular crystalline structures appear at the edge of the drop. No definite crystalline form can be recognized.
IrCl_3	Long, deep red, irregular forms develop around the circumference of the drop growing to a considerable distance into the drop. Also small spindle shaped crystals form near the circumference.
H_2PtCl_6	Large, bright yellow, irregular forms develop. These occur as radiates and appear to be made up of flat hexagonal plates.
AuCl_3	A dense yellow precipitate forms immediately around the test particle. This precipitate is made up of a mass of long, slender, yellow crystals with rough serrated edges. These form an entangled mesh about the particle. Some slender prisms as radiating clusters are also formed.

Test Material 1% Solution
Reagent 10% Solution of Quinoline Hydrochloride

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very fine yellow amorphous precipitate forms at once. Almost immediately throughout this mass there appear a great number of bright yellow, leaflike structures, singly, in pairs and in clusters. 
Na_2OsCl_6	A dense brownish-yellow precipitate forms immediately. This precipitate is composed of minute crystals. Near the edge of the precipitate these arrange themselves in aggregates and small clusters.
IrCl_3	A great number of reddish-brown X-shaped forms develop immediately throughout the entire drop. These forms are made up of long feather-like structures with rough, irregular edges.
H_2PtCl_6	Immediate formation of a mass of light yellow, X-shaped structures similar to those obtained with IrCl_3 . These form an entangled mass throughout the drop. At the circumference a few poorly formed yellow octahedra are also developed.
AuCl_3	A dense mass of very slender light yellow, needle shaped crystals are formed immediately. These form an entangled mass throughout the drop. At the edge they develop into branching forms of considerable size.

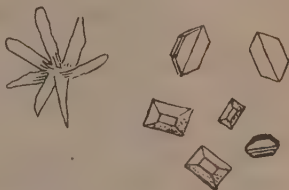
Test Material 2% Solution
Reagent Semicarbazide Hydrochloride

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	Many short, slender, pale-yellow prisms develop immediately around the test particle.
Na_2OsCl_6	No apparent reaction.
IrCl_3	On standing for some time and as the drop evaporates a few clusters of small, pale-yellow prisms appear at the circumference. Some occur singly, also.
H_2PtCl_6	On standing for some time and as the drop evaporates a few extremely small, bright-yellow octahedra develop around the edge of the drop.
AuCl_3	A blue amorphous precipitate forms immediately.

Test Material 1% Solution

Reagent Tetraethyl — Ammonium Bromide — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	As drop evaporates a great number of deep red, three leaved, rosette-like forms develop near the circumference.
RhCl_3	As drop evaporates some small, slender, spindle-shaped crystals appear near the circumference; also quite a number of radiating clusters of flat prisms appear.
PdCl_2	A dense, red, granular precipitate forms immediately around the test particle. There then appear in this precipitate many large aggregates made up of flat yellow forms. Around the edge of the precipitate many deep red crystals in the form of truncated pyramids develop.
Na_2OsCl_6	Many, small, bright-yellow, octahedra form around the test particle and throughout the drop.
IrCl_3	Many, deep red, small, and rather poorly formed octahedra developed around the reagent particle.
H_2PtCl_6	Many, small, bright-yellow, octahedra form around the test particle and throughout the drop.
AuCl_3	A dense, reddish-brown precipitate formed. At the edge of this precipitate, some bright yellow hexagonal plates appear.



Test Material 1% Solution

Reagent Thiourea — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A beautiful blue color develops.
RhCl_3	As the drop evaporates a few, small reddish-brown, hexagonal plates are formed near the circumference. Not a good test.
PdCl_2	Yellow crystals in the shape of halberd heads are formed, also rhomboids with cut off ends and radiates of slender prisms.
Na_2OsCl_6	No apparent reaction.
IrCl_3	The test drop is decolorized. Some very small, colorless, rosette-like structures develop around the test particle.
H_2PtCl_6	Some long reddish-brown mossy dendrites appear.
AuCl_3	A brown precipitate, which gradually becomes dark and finally black forms around the test particle. Sometimes a few colorless hexagonal plates are formed.

Test Material 2% Solution

Reagent O-Tolidine Hydrochloride — 5% Solution

Test Material	Description
RuCl_3	Some small, brownish-purple clusters of very small, needle-shaped crystals develop around the edge of the drop.
RhCl_3	As the drop evaporates a few, very pale brown, slender crystals appear at the edge of the drop.
PdCl_2	A very dense, orange colored precipitate forms immediately. This is composed of an entangled mass of a great many very small, needle-shaped crystals.
Na_2OsCl_6	A great many, long, bright-yellow, needle-shaped, crystals form immediately. These occur singly, also in clusters, forming an entangled mass throughout the drop.
IrCl_3	A very dense, purple precipitate forms immediately. This is composed of a great many, tiny, needle-shaped crystals forming an entangled mass over the entire drop.
H_2PtCl_6	A very dense, pale-yellow, precipitate forms immediately. This precipitate consists of an entangled mass of a great many, long, slender, needle-shaped crystals.
AuCl_3	A very dense, bright-purple amorphous precipitate forms immediately. At the edge of this precipitate a few, very small, irregular, branching forms appear.

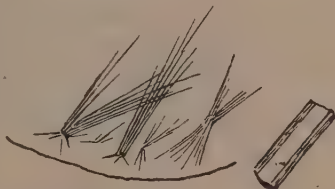
Test Material 1% Solution

Reagent Ortho — Toluidine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A dense, yellow, amorphous precipitate forms.
Na_2OsCl_6	A very scant, amorphous precipitate forms around the reagent particle, then on standing a short time extremely long, needle-shaped crystals develop at the circumference of the drop. These grow to great length reaching the center of the drop.
IrCl_3	A green, flocculent, precipitate forms immediately.
H_2PtCl_6	Very long, yellow, needle-shaped crystals develop around the circumference of the drop. These grow to an enormous length toward the center of the drop.
AuCl_3	A green, amorphous, precipitate is formed immediately.

Test Material 1% Solution
Reagent Meta — Toluidine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	A very faint greenish, flocculent precipitate appears on standing.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A yellow, amorphous precipitate is formed. On standing a few very small radiating clusters of prisms form at the circumference.
Na_2OsCl_6	On standing some long, slender, bright-yellow, needle-shaped crystals develop at the circumference.
IrCl_4	A scant green flocculent precipitate is formed.
H_2PtCl_6	A great mass of hair-like sheaves, made up of very long, slender crystals develop around the circumference and extend inward toward the center. Similar tufts also develop throughout the drop. A few hexagonal prisms with broken ends are also formed.
AuCl_3	A green amorphous precipitate is formed.



Test Material 2% Solution
Reagent Para — Toluidine Hydrochloride — 10% Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very fine and dense yellow amorphous precipitate is formed.
Na_2OsCl_6	Irregular, bright-yellow forms and extremely long, needle-shaped crystals develop at the edge of the drop. Clusters of bright-yellow plates appear, also rectangular plates and small slender prisms.
IrCl_4	A bright red flocculent precipitate is formed immediately. Some very long, yellow, needle-shaped crystals develop at the circumference and grow toward the center of the drop.
H_2PtCl_6	There is an immediate formation of a dense mass of crystalline forms. These appear as radiating clusters of very thin plates.
AuCl_3	A very fine, red, granular precipitate forms.



Test Material 2% Solution

Reagent Meta — Xylidine Hydrochloride — 10% Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A dense, yellow, amorphous, precipitate forms gradually.
Na_2OsCl_6	A few bright-yellow, irregular structures develop at the edge of the drop after standing a short time. No definite crystalline structures could be recognized.
IrCl_3	A scant, purple, flocculent precipitate forms gradually.
H_2PtCl_6	Many, slender, bright-yellow, needle-shaped crystals develop immediately. These are pointed at both ends and of enormous length, some extending nearly across the drop.
AuCl_3	A very dense, purple, amorphous precipitate forms immediately.

Test Material 2% Solution

Reagent Para — Xylidine Hydrochloride — Saturated Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A dense, bright-yellow, amorphous precipitate forms immediately.
Na_2OsCl_6	On standing a short time some very irregular, bright-yellow crystalline structures develop near the edge of the drop.
IrCl_3	A scant, purple, amorphous precipitate forms immediately. Color gradually changes to green.
H_2PtCl_6	Some very pale-yellow, flat plates of considerable size develop throughout the drop gradually. These occur singly and in clusters.
AuCl_3	A dense, purple, amorphous precipitate forms immediately. The color gradually changes to green.



Test Material 2% Solution

Reagent Atropine Sulphate — Solution

Test Material	Description
AuCl ₃	A dense mass of tiny liquid globules forms immediately giving appearance of a yellow precipitate. On stirring the drop vigorously with a glass rod a great many thin, bright yellow, rectangular plates appear. These occur in groups also singly. (Test not good in presence of other elements.)

The other metals did not yield any test forms.

Test Material 1% Solution

Reagent Betaine — Solid Fragment

Test Material	Description
AuCl ₃	A great many, small, bright, yellow, square plates and small cubes form around the test particle immediately. All crystals are very well formed.



Other metals do not yield precipitates.

Test Material 2% Solution
Reagent Brucine — Solution

Test Material	Description
RuCl_3	Many, small, needle-shaped, crystals form immediately throughout the drop. These occur singly, also in radiating clusters. Some of the needles develop delicate branches.
RhCl_3	A yellowish-brown, amorphous precipitate forms immediately. On standing a short time many, small, branching, moss-like forms appear throughout this precipitate.
PdCl_2	A very dense, yellow, amorphous precipitate forms immediately. There then develop throughout this precipitate a great many radiating clusters of crystals. These also occur singly as well defined, bright yellow hexagonal plates and trapezoids.
Na_2OsCl_6	A dense, yellow precipitate forms immediately. This precipitate is composed of a mass of long, slender, needle-shaped crystals. They occur singly and in clusters, some have serrated edges.
IrCl_4	A dense, brown precipitate forms immediately. This precipitate is composed of a mass of irregular crystalline forms. At the edge these appear as X's also as clusters.
H_2PtCl_6	A dense, yellow precipitate forms immediately. This precipitate is composed of a mass of small, very irregular, slender crystals. They occur singly and in crosses.
AuCl_3	A very dense, brown, amorphous precipitate forms immediately.

Test Material 2% Solution
Reagent Caffeine — Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very dense mass of irregular and transparent, leaf-like structures forms gradually. No definite crystalline forms can be recognized. (This test is good in the presence of the other elements of this group.)
Na_2OsCl_6	On standing a short time some very bright, canary yellow plates appear around the edge of the drop. These have the form of parallelograms and occur singly and in clusters. A few, pale purple pyramids having six faces also appear around the circumference.
IrCl_3	No apparent reaction.
H_2PtCl_6	No apparent reaction.
AuCl_3	On standing a short time sheaves of long, bright yellow crystals form around the edge of the drop. Along the circumference there also appear at intervals, dense masses of very fine, yellow, hair-like crystals. As drop evaporates clusters of slender prisms appear throughout the drop. (This test is good in the presence of the other elements of this group.)



Test Material 1% Solution
Reagent Cinchonidine Sulphate

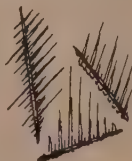
Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very dense, yellow, amorphous precipitate forms immediately.
Na_2OsCl_6	A dense mass of long, yellow, slender, needle-shaped crystals forms immediately. These develop small branches along the side and occur singly and in clusters.
IrCl_3	A brown precipitate consisting of a mass of very small clusters and bundles of delicate hair-like crystals forms immediately. No definite crystalline form can be recognized.
H_2PtCl_6	A dense, yellow precipitate forms immediately. This consists of a mass of small radiating clusters of small slender prisms.
AuCl_3	A dense, yellow, amorphous precipitate forms immediately.

Test Material 1% Solution
Reagent Cinchopen — Solution

Test Material	Description
RuCl_3	On standing some very compact clusters of very small, bristle-like structures form around the edge of the drop.
RhCl_3	On standing a short time a border of very delicate, hair-like crystals, brown in color, forms around the circumference.
PdCl_2	On standing a short time, rather large, compact clusters of very small, brown, needle-like crystals form around the circumference. Gradually these develop over the entire drop.
Na_2OsCl_6	A border of very delicate, brown, hair-like crystals develops almost immediately around the edge of the drop. These are similar to the crystals obtained with RhCl_3 .
IrCl_4	On standing a short time very compact clusters of small, brown, bristle-like crystals form around the edge of the drop. These gradually develop throughout the drop as it evaporates.
H_2PtCl_6	Dense, radiating clusters of fine, slender, brown, bristle-like crystals develop gradually around the edge of the drop.
AuCl_3	A very fine, brownish-yellow, granular precipitate forms immediately. This precipitate changes over very rapidly to a great many small clusters of short, bright-yellow prisms.

Test Material 1% Solution
Reagent Cocaine Hydrochloride — Solid Fragment

Test Material	Description
RuCl_3	Many very small, pointed crystals form immediately around the test particle. All of these are bent at a slight angle at the mid-point. They occur singly, also as crosses and a few clusters.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very dense, brown, granular precipitate forms immediately around the test particle.
Na_2OsCl_6	A very dense mass of long, slender crystals of a branching or feather-like form develops immediately around the test particle.
IrCl_4	Long crystalline forms, brown in color and of a feather-like form, develop around the reagent particle. At the edge of the drop many deep-red octahedra appear.
H_2PtCl_6	A very dense mass of feather-like crystals develops immediately around the reagent particle. This precipitate is so dense that no typical forms can be recognized.
AuCl_3	A very dense, yellow, granular precipitate forms immediately. On long standing, branching clusters of feather-like forms develop throughout this precipitate.

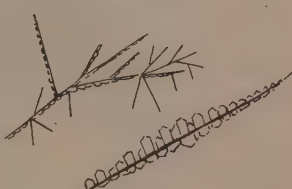


Test Material 2% Solution
Reagent Cystine — Solution

Test Material	Description
H_2PtCl_6	On standing, and as drop evaporates poorly formed, pale-yellow, tetrahedra appear around the circumference of the drop. 

Others do not yield test forms.

Test Material 1% Solution
Reagent Hyoscine Hydrochloride — Solution

Test Material	Description
$AuCl_3$	A light-yellow, amorphous precipitate forms immediately. This precipitate changes over almost at once to a mass of long, yellow, branching crystalline forms. Some develop to considerable size. 

Other metals gave no test-form with this reagent.

Test Material 2% Solution
Reagent Hyoscyamine — Solution

Test Material	Description
$AuCl_3$	A dense, pale-yellow precipitate forms immediately. This precipitate changes at once into a great number of pale-yellow, rectangular plates. Many of these occur in overlapping groups. (Test not good in presence of other elements of group.) 

Other metals in the group do not yield test forms with the reagent.

Test Material 2% Solution

Reagent Quinidine Sulphate — Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	A very scant, yellow, amorphous precipitate forms gradually.
PdCl_2	A very dense, yellow, granular, precipitate forms immediately.
IrCl_4	A dense, brown, amorphous precipitate forms immediately.
Na_2OsCl_6	A very fine, dense, yellow, granular precipitate forms immediately.
H_2PtCl_6	A very dense, yellow, granular precipitate forms immediately.
AuCl_3	A dense, yellow, granular precipitate forms immediately. On standing and as the drop evaporates some slender, yellow, needle-shaped crystals appear around the edge of the precipitate. Most of these are arranged in clusters.

Test Material 2% Solution

Reagent Quinine Sulphate — Solution

Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	A very dense, yellow, amorphous precipitate forms immediately.
Na_2OsCl_6	A scant, yellow precipitate forms immediately. This precipitate is composed of a great many, small, yellow, rounded granules.
IrCl_4	A reddish-brown, amorphous precipitate forms immediately.
H_2PtCl_6	A light-yellow granular precipitate forms immediately.
AuCl_3	A dense, pale yellow, granular precipitate forms immediately.

Test Material 2% Solution
Reagent Sparteine Sulphate — Solution

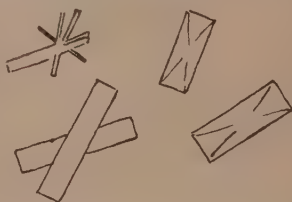
Test Material	Description
RuCl_3	No apparent reaction.
RhCl_3	No apparent reaction.
PdCl_2	On standing a short time many, very irregular, quite large, bright yellow granules appear. These seem to be made up of a compact mass of very small crystals. No distinct form can be recognized.
Na_2OsCl_6	On standing and as the drop evaporates a border of very small, irregular, bright yellow crystals develops around the circumference. Among these some very small hexagonal plates can be distinguished.
IrCl_3	No apparent reaction.
H_2PtCl_6	A yellow, granular precipitate forms immediately.
AuCl_3	A very dense, yellow, granular precipitate forms immediately. This precipitate gradually changes over to a great many bright-yellow crystals. These appear to be short hexagonal prisms. Many irregular clusters also appear.



Test Material 2% Solution

Reagent 2.5% Solution of Strychnine Hydrochloride

Test Material	Description
RuCl_3	On standing there develop near the circumference of the drop some irregular clusters of very small prisms.
RhCl_3	On standing, a brownish flocculent precipitate appears first, then quite a few very small irregular clusters of very small prisms.
PdCl_2	A very dense precipitate forms immediately. On close examination this is found to be composed of moss-like structures of fair size. Collectively they form a sort of dense tufted mass.
Na_2OsCl_6	A dense brownish-yellow, granular precipitate forms immediately. Around the edge of this precipitate many small, bright-yellow rectangular prisms appear. Some of these also occur in small clusters.
IrCl_3	A very dense, brown, flocculent precipitate appears first, then a great many radiating clusters of prisms appear. These are brown and of a fair size.
H_2PtCl_6	A very dense precipitate forms immediately. Around the edge of this precipitate a great many small rectangular plates develop. These occur singly and in radiating clusters.
AuCl_3	A dense, yellow precipitate composed of very fine grains is formed immediately.



Test Material 2% Solution
Reagent Theobromine — (Saturated Solution)

Test Material	Description
RuCl_3	On standing a short time many brown granules, or rounded pellets are formed near the circumference and throughout the drop. Some of these resemble very poorly formed octahedra.
AuCl_3	A delicate network of fine, long, slender, yellow, needle-shaped crystals develops around the edge of the drop.
Other metals do not yield test forms.	

BIBLIOGRAPHY

1. NOYES and BRAY. Qualitative Analysis for the Rare Elements — MacMillan (1927).
2. HOPKINS. B. SMITH. Chemistry of the Rarer Elements — D. C. Heath & Co. (1923).
3. SCHOELLER & POWELL. Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements — Chas. Griffin & Co. Ltd. (1919).
4. FRIEND. J. N.. Text Book of Inorganic Chemistry — Vol. IX — Chas. Griffin & Co. Ltd. (1928).
5. S. C. OGBURN, JR.. Journal of Am. Chemical Society 48, 2507 (1926).
6. WILLET F. WHITMORE and FRANK SCHNEIDER. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Ed. 2, 173 (1930).
7. CHAMOT and MASON. Handbook of Chemical Microscopy Vol. II. John Wiley & Sons (1931).
8. GUTBIER. Berichte 44, 308 (1911). Berichte 41, 210 (1908).
9. JORGENSEN. Journal für Praktische Chemie 34 (1886).
10. RIES. A.. Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. 36, 301.
11. WILM, THEODORE, Berichte 15, 2225.
12. OGBURN. S. C., JR.. Journal of Am. Chemical Society 48, 2493 (1926).
13. WERNER. A.. "New Ideas on Inorganic Chemistry" Dr. A. Werner. Translation by Edgar Percy Hedley. Longmans (1911).

GENERAL REFERENCES

- FRIEND. J. N.. Text Book of Inorganic Chemistry Vol. IX. Vol. X. Chas. Griffin & Co. Ltd. (1928).
- SCHWARZ. DR. ROBERT. The Chemistry of the Inorganic Complex Compounds. Translation by Lawrence W. Ross. John Wiley & Sons (1923).
- THOMAS. WILLIAM. Complex Salts — Blackie & Son Ltd. (1924).
- HILLEBRAND and LUNDELL. Applied Inorganic Analysis — John Wiley & Sons (1929).
- LINDSLEY. L. C.. Industrial Microscopy. The Wm. Byrd Press (1929).
- STEPHENSON. CHAS. H.. Some Microchemical Tests for Alkaloids. J. B. Lippincott Co.
- BEHRENS-KLEY. Mikrochemische Analyse. Leopold Voss-Leipzig (1922).
- CHAMOT and MASON. Handbook of Chemical Microscopy Vol. I. Vol. II. John Wiley & Sons (1931).
- MERCK & Co., Merck's Index (1930).
- GILCHRIST. RALEIGH. A Method for the Separation and Gravimetric Determination of Osmium. U. S. Bureau of Standards. Research Paper No. 286.

UNTERRICHT IN MIKROCHEMIE UND CHEMISCHER MIKROSKOPIE.

ZIEL, ORGANISATION UND DURCHFÜHRUNG.

Von

A. A. BENEDETTI-PICHLER

Chemistry Department, Washington Square College, New York University.

(Eingelangt am 12. Januar 1935.)

Dieser Artikel ist nicht mit der Absicht geschrieben, einen Bericht über die auf dem Gebiete des Unterrichtes in Mikrochemie gemachten Fortschritte abzustatten. Ich habe mir eher die Aufgabe gestellt, die Prinzipien zu entwickeln, die für eine zukünftige Organisation des Unterrichtes in Mikrochemie und chemischer Mikroskopie beachtenswert erscheinen. Eine derartige Auseinandersetzung ist zeitgemäß, da gerade jetzt Mikromethoden in zunehmendem Maße in den Unterricht aufgenommen werden, und auch schon genügend Unterrichtserfahrungen vorliegen, um ein Urteil über Zweckmäßigkeit oder Unzweckmäßigkeit dieses Vorgehens zuzulassen.

Es zweifelt wohl keiner der Leser dieser Zeitschrift daran, daß Mikromethoden in den Unterricht aufgenommen werden sollen: fraglich erscheint nur, in welchem *Ausmaße* dies geschehen soll, und *wie* Mikromethoden gelehrt werden sollen. Da überdies in die Namen Mikrochemie und chemische Mikroskopie verschiedentlich Meinungen hineingelegt wurden, die sie durchaus nicht beinhalten, so erhebt sich überdies noch die Frage, *was* eigentlich gelehrt werden soll. Die Antwort auf die letzte Frage scheint mir durch die Definitionen gegeben, die in den Namen der erwähnten Disziplinen ausgedrückt sind.

Mikrochemie (Kleinchemie) ist die Lehre von der *Technik des chemischen Arbeitens mit wesentlich kleineren Mengen* als in der üblichen Laboratoriumspraxis verwendet¹. Mikrochemie ist daher

¹ F. EMICH auf Seite 658, Bd. 2, von STAHLER, TIEDE, RICHTER's Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Derselbe Gedanke ist

weder eine Abart der analytischen Chemie, noch ein Zweig der Mikroskopie, noch stehen Mikrochemie oder Mikroanalyse in irgend welchem definitionsmäßigen Zusammenhange mit dem Gebrauch empfindlicher Reaktionen oder mit dem Problem der Spurensuche. Selbstverständlich ist der Besitz empfindlicher Reaktionen bei der praktischen Ausführung mikrochemischer Analysen ebenso wünschenswert als in der üblichen analytischen Praxis, und die Verwendung mikrochemischer Methoden ist von hervorragender Bedeutung für die Entdeckung oder Bestimmung von Spuren. Jedoch nur die Verwendung einer Arbeitstechnik, die auf die sichere und praktische *Handhabung kleiner Mengen* zugeschnitten ist, ist charakteristisch für die Methoden der Mikrochemie, die von F. EMICH² auch als Mikromethoden der Chemie bezeichnet werden.

Die *allgemeine Mikrochemie*³ beschäftigt sich mit der Ausarbeitung, Prüfung und systematischen Darstellung der Methoden für das Handhaben kleiner Substanzmengen und die Ermittlung (Beobachtung und Messung) ihrer Eigenschaften. Die praktische Auswertung der Verfahren bleibt den verschiedenen Zweigen der *angewandten Mikrochemie* überlassen.

Das Lehrziel eines Kurses oder Praktikums in allgemeiner Mikrochemie ist damit eindeutig bestimmt. Die Studenten sollen die Fähigkeit erwerben, mit kleinen Materialmengen zu arbeiten, *Stoffe in kleinen Mengen darzustellen*, zu *isolieren*, zu *reinigen* und ihre *Eigenschaften qualitativ und quantitativ zu bestimmen*. Da ferner in Fällen der mikrochemischen Praxis nicht immer eine Normalmenge zur Verfügung steht, noch im allgemeinen erwartet werden kann, daß die Masse des Untersuchungsmaterials im Verlaufe der Arbeit konstant bleiben wird⁴, so müssen sich die Mikromethoden der Chemie *wechselnden* Materialmengen anpassen. Dementsprechend ist im Unterricht darauf hinzuwirken,

auch von E. M. CHAMOT und W. C. MASON, Handbook of Chemical Microscopy. Bd. 1, Seite 1, ausgesprochen: „Microchemistry implies chemistry on a small scale: ...“

² Beispielsweise in der Einleitung zur ersten Auflage des Mikrochemischen Praktikum, München 1924.

³ F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, München 1926, Seite 3.

⁴ Man denke an die Isolierung von Spuren. Synthetische Arbeiten müssen immer mit größeren Mengen ausgeführt werden als analytische Untersuchungen, um wiederholte Analysen der Zwischen- und Endprodukte zu ermöglichen.

daß die Kursteilnehmer durch Arbeiten mit Stoffmengen verschiedener Größenordnung zur vollen Erkenntnis der zwingenden Zusammenhänge zwischen Materialmenge und Eignung der Arbeitsmethoden geführt, und so befähigt werden, mit Zielbewußtheit die jeweils best geeignete Methode zur Anwendung zu bringen. — Auch in jenen Fällen, wo ein Teil der *angewandten* Mikrochemie Gegenstand eines Laboratoriumsunterrichtes ist, sollte man nicht versäumen, ein Verständnis für die allgemeinen Prinzipien anzubahnen, die bei der Ausarbeitung der geübten Methoden bewußt oder unbewußt zur Anwendung kamen. Es sei jedoch zugegeben, daß das Herausarbeiten allgemeiner Grundsätze umso schwieriger wird, je mehr der Unterrichtsgegenstand speziellen praktischen Zwecken dienen muß.

Chemische Mikroskopie ist, wie der Name selbst sagt, *Mikroskopie in spezieller Anwendung zur Lösung chemischer Probleme*⁵, also ein *Teilgebiet der angewandten Mikroskopie*. Man kann sich leicht überzeugen, daß diese Definition *keinerlei Hinweis auf eine Begrenzung der untersuchten Stoffmengen* enthält. Es liegt hierzu auch keine Ursache vor, da die Nützlichkeit einer mikroskopischen Untersuchung von der verfügbaren *Materialmenge durchaus unabhängig ist*. Wir treiben chemische Mikroskopie, wenn wir ein Material unter dem Mikroskop untersuchen, gleichgültig ob dieses Material im Laufe eines Fabrikationsprozesses, einer Laboratoriumssynthese, bei der Ausführung einer Makroanalyse oder einer Mikroanalyse erhalten wurde. Definitionsmäßig besteht *absolut kein Zusammenhang* zwischen chemischer Mikroskopie und Mikrochemie, was aber natürlich nicht hindert, daß die Mikrochemie sich häufig mikroskopischer Untersuchungsmethoden bedient, ebenso wie die chemische Mikroskopie in der Chemie benutzte Mikromethoden oft zur Herstellung ihrer Präparate heranzieht. Beim *praktischen* Arbeiten ist eine „reine“ Trennung von Disziplinen bekanntlich unmöglich.

Der Lehrplan ist für Kurse in chemischer Mikroskopie klar vorgezeichnet und es kann kein Zweifel bestehen, daß die folgenden Punkte gründlich durchgearbeitet werden müssen: Theorie der

⁵ "... the application of the microscope to the solution of chemical problems." E. M. CHAMOT und C. W. MASON, Handbook of Chemical Microscopy (New York 1930), Bd. 1, Seite 1.

mikroskopischen Abbildung; praktische Kenntnis des Mikroskops, seiner Bestandteile und Nebenapparate; Herstellung der Präparate für die mikroskopische Untersuchung; Anwendung des Mikroskopes zur Erkennung der Stoffe und zur Beobachtung chemischer Vorgänge; Zählungen und Messungen unter dem Mikroskop und ihre Anwendung zur Lösung quantitativer Probleme.

Es besteht kein Zweifel, daß der Besuch eines derartigen Kurses für jeden Chemiestudierenden von außerordentlichem Nutzen sein muß. Jedenfalls ist es besser, dem künftigen Chemiker eine gründliche Anleitung in Mikroskopie in einer Weise zu geben, die auf seine Bedürfnisse speziell zugeschnitten ist, als es dem Schicksal zu überlassen, daß es ihn vielleicht gelegentlich eines Kurses in Botanik, Mineralogie, Warenkunde oder Zoologie mit einem Mikroskop in Kontakt bringt. Auch die Vertreter dieser letzteren Fächer werden es vorziehen, mit Studenten zu arbeiten, die über das Mikroskop Bescheid wissen. Es sei hinzugefügt, daß Kurse aus chemischer Mikroskopie seit mehr als 20 Jahren von E. M. CHAMOT an der Cornell University in Ithaca, N. Y., für Anfänger sowohl als für Fortgeschrittene abgehalten werden, und daß einzelne amerikanische Hochschulen diesem Beispiele gefolgt sind.

Bei der allgemeinen Diskussion des Problems der Aufnahme von *Mikrochemie* in den Lehrplan, muß man sich zunächst klar werden, *was* damit erzielt werden soll. Wenn man die *ökonomische* Seite der Laboratoriumsinstruktion, die Unterbringung einer großen Zahl von Studierenden in einem kleinen Raum und eine etwaige Beschleunigung der Arbeit in Betracht zieht, so wird man die Vorschläge und Erfahrungen von ENGELDER, GREY⁶ und HJORT in Betracht ziehen müssen. Beispielsweise haben E. V. HJORT und H. E. WOODWARD⁷ der Universität Pittsburgh einen Laboratoriumskurs in anorganischer Chemie ausgearbeitet, in dessen Verlauf die Studenten angehalten werden, wichtige Vorlesungsexperimente, wie die Demonstration der stoechiometrischen Gesetze, die Darstellung wichtiger Elemente und Verbindungen und das Studium ihrer Eigenschaften mit kleinen Stoffmengen zu wiederholen.

⁶ E. C. GREY, *Practical Chemistry by Micro Methods*, Cambridge 1925.

⁷ E. V. HJORT and H. E. WOODWARD, *Laboratory Directions in Micro Inorganic Chemistry*, Edward Bros, Ann Arbor, Michigan. Siehe auch den Artikel derselben Autoren in *Journ. Chem. Education*, **9**, 1815 (1932).

Gase werden in kleinen Reagensgläsern aufgefangen und studiert, Reagensgläser von 5 cm Länge treten an die Stelle von Bechergläsern und das Arbeiten auf der Tüpfelplatte tritt an die Stelle von Reagensglasversuchen. In dreijähriger Unterrichtserfahrung (teils mit Parallelklassen, von denen eine der althergebrachten Laboratoriumspraxis folgte) haben die Verfasser festgestellt, daß das Arbeiten mit kleineren Mengen nicht nur eine gleichwertige Ausbildung der Studenten ergibt, sondern auch erlaubt, die Arbeitszeit zu verkürzen.

Weiters wird seit 1931 an der Universität Pittsburgh auch der Unterricht in qualitativer Analyse unter der Leitung von C. J. ENGELDER und W. SCHILLER⁸ mit kleinen Mengen durchgeführt. Als Unbekannte werden 1 ccm-Portionen von Lösungen ausgegeben, die von einem Ion nicht mehr als 1 mg enthalten. Die üblichen Trennungen werden unter Benutzung von Zentrifugierröhrchen von 1 bis 3 ccm Inhalt ausgeführt und *Tüpfelreaktionen*⁹ werden zur Identifizierung der isolierten Ionen benutzt. Die Verwendung des Mikroskopes ist, ebenso wie in den vorerwähnten Schülerübungen aus anorganischer Chemie *nicht* vorgesehen.

Besonders die von HJORT und WOODWARD ausgearbeiteten Laboratoriumsinstruktionen aus allgemeiner und anorganischer Chemie sollten weitgehende Beachtung im Chemieunterricht an mittleren Lehranstalten (Gewerbeschule, Gymnasium, Realschule) finden, da sie eine außerordentlich wertvolle Ergänzung des Vorlesungsunterrichtes darstellen. Das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen erlaubt die Aufnahme von Schülerübungen auch in Schulen, die über kein regelrechtes chemisches Laboratorium verfügen, da die Gefährlichkeit des Experimentierens auf ein Mindestmaß herabgedrückt ist. Die Tatsache, daß das ganze von einem Studenten benötigte Material in einer Schuhschachtel untergebracht werden kann, ist wohl geeignet, etwaige Bedenken bezüglich der Aufbewahrung zu zerstreuen, und der geringfügige Verbrauch an Reagenzien ermöglicht die Aufnahme derartiger Schülerübungen auch an Schulen mit geringen Geldmitteln.

Es scheint kaum nötig zu betonen, daß Unterricht in *Chemie* und nicht die Unterweisung in Mikromethoden das Ziel der be-

⁸ Journ. Chem. Education 9, 1636 (1932).

⁹ F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.

sprochenen Übungen aus anorganischer, bzw. analytischer Chemie ist. Als Einführung in die Mikrochemie kann solchen Kursen nur wenig Wert beigemessen werden, da die Aufmerksamkeit des Anfängers auf die chemischen Vorgänge gelenkt werden muß. Mikrochemie kann und soll erst dann gelehrt werden, wenn der Student wenigstens jene Kapitel der Chemie beherrscht, an denen die Mikromethoden geübt werden.

Bezüglich der *Ausbildung im Arbeiten mit kleinen Stoffmengen* ist es selbstverständlich wünschenswert, daß vorgeschrittenen Studenten der Chemie die Gelegenheit geboten wird, nach Wunsch und Neigung Spezialkurse aus Mikrochemie oder chemischer Mikroskopie zu besuchen. Falls die Studierenden pflichtgemäß Übungen aus organischer Elementaranalyse absolvieren müssen, kann ferner empfohlen werden, Mikroelementaranalyse an die Stelle der unökonomischen und veralteten Makroverfahren treten zu lassen, eine Umstellung, die bereits im Jahre 1923 am chemischen Institut der Universität Leipzig¹⁰ begonnen wurde. In den Vereinigten Staaten wurde die quantitative organische Mikroelementaranalyse zuerst durch J. B. NIEDERL im Jahre 1925 eingeführt und ist nun seit 1928 an Stelle der entsprechenden Makromethoden obligater Lehrgegenstand an der New York University. Obgleich ich nur im Falle der Fordham University (New York) und des Loyola College (Baltimore, Md.) über diesbezügliche Information verfüge, nehme ich an, daß auch verschiedene andere Universitäten diesem Beispiele gefolgt sind. Da vorwiegend praktische Erwägungen für die Unterweisung in organischer Elementaranalyse maßgebend sind, ist kein Grund einzusehen, warum man nicht die zweckmäßigsten Methoden lehren sollte.

Schwieriger scheint die Entscheidung der Frage, ob Mikrochemie auch als *allgemeines* Fach (Vorbereitungsgegenstand) gelehrt werden soll, und ob eventuell auch Studierende der Botanik, Biologie, Medizin, Pharmazie etc. zum Besuch dieses Kurses ermutigt werden sollen. Zu dieser Frage möchte ich auf Grund persönlicher Erfahrung etwas ausführlicher Stellung nehmen. Da es sich um einen ersten Versuch eines Schülerpraktikums in allgemeiner Mikrochemie handelt, scheint mir eine ausführliche Besprechung auch gerechtfertigt.

¹⁰ C. WEYGAND, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie, Leipzig 1931.

Ich gebe es gerne zu, daß ich selbst mit einigen Bedenken zu kämpfen hatte, als mir im Jahre 1930 die Leitung eines allgemeinen Einführungskurses in die anorganische Mikrochemie übertragen wurde. Es ist wohl charakteristisch, daß eine Petition von seiten der Studenten (vorwiegend Medizinstudierende) den Anstoß zur Einführung dieses neuesten Unterrichtsgegenstandes gab. Wenn die Entscheidung in meinen Händen gelegen gewesen wäre, so hätte ich dem Ansuchen vermutlich nicht stattgegeben, da ich Mikrochemie nicht als geeignet für einen allgemeinen Lehrgegenstand hielt. Ich muß aber nun die überlegene Einsicht, die W. C. MAC TAVISH, Vorstand unserer chemischen Abteilung, durch seine bejahende Entscheidung bewiesen hat, rückhaltslos anerkennen. Unsere nunmehr vierjährige Lehrerfahrung hat gezeigt, daß es keine Schwierigkeiten bietet, ein *mikrochemisches Praktikum für Studenten der Naturwissenschaften und Medizin mit befriedigenden Erfolgen abzuhalten*.

Als Vorbildung für die Einschreibung in Mikrochemie wird von den Studenten erfolgreiche Absolvierung der anorganischen Chemie und der qualitativen Analyse gefordert. Dementsprechend werden die Arbeitsmethoden der Mikrochemie an Beispielen aus der qualitativen Analyse geübt. Der Unterricht, welcher in einer wöchentlichen Vortragsstunde und fünf Übungsstunden pro Woche in einem Semester absolviert wird, beginnt mit einer theoretischen und praktischen Unterweisung im Gebrauch eines einfachen Mikroskopes.

Die Methoden des chemischen Arbeitens mit kleinen Substanzmengen werden hierauf an Beispielen aus der anorganischen qualitativen Analyse praktisch durchgeübt. Dabei wird im Sinne von F. EMICH das Hauptaugenmerk darauf gelegt, daß die Studenten durch die *Verwendung verschiedener Verfahren zur Lösung eines und desselben Problems* zu einer richtigen Einschätzung der Anwendungsgebiete der Arbeitsmethoden geführt werden. Die Trennung der Silbergruppe wird, um ein Beispiel zu nennen, dreimal mit Lösungen bekannten Gehaltes ausgeführt. Zuerst wird die Trennung der Chloride auf dem Objektträger ausgeführt, ein Verfahren, das im allgemeinen für etwa 10 mg des Chloridgemisches geeignet ist. Dann wird die Analyse mit Ausgangsmengen von 0,1 bis 0,5 mg im Zentrifugierröhrchen versucht und endlich mit

noch kleineren Mengen (0,01 bis 0,1 mg Ausgangsmaterial) in der Kapillare wiederholt¹¹. Das Arbeiten mit noch kleineren Materialmengen (1 μ g und weniger) wird an ausgewählten Versuchen mit EMICHs Fadenreaktionen geübt. Da wir die Ausbildung in qualitativer Analyse *nicht* als Unterrichtsziel betrachten, beschränken wir uns im allgemeinen auf eine gründliche Durcharbeitung der Schwefelwasserstoffgruppe einschließlich der Analyse von zwei Lösungen unbekannter Zusammensetzung und, falls noch Zeit verfügbar ist, versucht sich der Student in der Analyse einer Legierung. Diese praktische Anwendung der gelernten Methoden ist zur Vertiefung des Verständnisses unerlässlich. Dabei werden wir, unseren Erfahrungen entsprechend, in Zukunft die Aufmerksamkeit der Studenten auf die *Schätzung der Mengen* der Bestandteile und auf die möglichst *quantitative Ausführung der Trennungen* lenken.

Die Vorteile eines derartigen Unterrichtes sind augenfällig. In krassem Gegensatz zu der vielleicht übermäßigen Betonung theoretischer Gesichtspunkte in anderen Lehrgegenständen, zielt der Unterricht in Mikrochemie auf die Entwicklung technischer Fertigkeit hin und dürfte damit zur Herstellung eines gesunden Gleichgewichtes zwischen dem Wissen und Können der heranwachsenden Naturwissenschaftler beitragen. Der Gesichtskreis der Studenten bezüglich der uns zur Verfügung stehenden experimentellen Möglichkeiten erfährt eine nicht hoch genug zu wertende Erweiterung und, was vielleicht noch wichtiger ist, die Studenten werden nahe an die *Grenzen* des experimentellen Könnens geführt und dadurch zum Ahnen künftiger Möglichkeiten angeregt. Die Befähigung zur erfolgreichen Ausführung heikler Operationen wird wesentlich gefördert und, mehr als dies, besonders wenn man sich nicht auf das Arbeiten mit einer Normalmenge beschränkt, sondern — getreu der Definition der Mikrochemie — die Versuche mit kleinen, kleineren und kleinsten Materialmengen ausführen läßt, wird in den Studenten die *Gewohnheit* erweckt, mit Vorbedacht und Überlegung das *zweckmäßigste Verfahren* für die Lösung eines Problems *auszuwählen*. Die Notwendigkeit eines solchen Vorgehens wird ja in jedem Praktikum betont, leider jedoch von den Stu-

¹¹ Die Verfahren sind in F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum. München 1931, beschrieben.

denen wenig beachtet, da die Nichtbefolgung sich meist nicht unmittelbar rächt und oft „überhaupt nur“ in der Form schlechterer Ausbeuten oder ungenauerer Resultate erscheint. Beim Arbeiten mit kleinen Mengen führt gedankenloses Arbeiten augenblicklich derartige Materialverluste herbei, daß an eine auch nur halbwegs befriedigende *Fortsetzung des Versuches unmöglich* wird. Dies im Verein mit dem Umstand, daß die Wiederholung von Versuchen in der Regel wenig Zeit erfordert, muß im Unterricht als einer der größten *Vorzüge* des Arbeitens mit kleinen Mengen gewertet werden.

Es sei hinzugefügt, daß die Studenten auch an eine sachgemäße Benutzung und Behandlung des Mikroskopes gewöhnt werden und auch gleichzeitig Gelegenheit haben, ihre Kenntnisse in qualitativer Analyse aufzufrischen und zu vertiefen. Als allgemeiner Gegenstand kann der Kurs ferner auch jene Studenten erfassen, die sonst keine Gelegenheit haben würden, mit den verfeinerten Methoden der chemischen Untersuchung vertraut zu werden. Daß das bloße Wissen von deren Existenz und Kenntnis ihres Wesens bei künftigen Forschungsarbeiten aller Art förderlich sein muß, ist ohne weiteres einzusehen.

Wie bereits erwähnt, könnte auch chemische Mikroskopie an Stelle von Mikrochemie als allgemeiner Lehrgegenstand an den Hochschulen eingeführt werden. Wenn man die allgemeine Vorbildung von *Chemie*-Studierenden ins Auge faßt, erscheint chemische Mikroskopie sogar geeigneter als Mikrochemie, — vorausgesetzt, daß den Chemikern im Laufe ihrer Spezialstudien Gelegenheit geboten wird, auch die Methoden der Mikrochemie kennen zu lernen. Wo man jedoch mit einer großen Teilnehmerzahl in den allgemeinen Gegenständen zu rechnen hat, wird man auch für die Vorbildung der Chemiker aus praktischen Gründen einen Kurs aus Mikrochemie vorziehen, da die Einrichtung des letzteren mit weitaus geringeren Geldmitteln bestritten werden kann und die Abhaltung sich leichter im Rahmen eines chemischen Laboratoriums durchführen läßt als ein Kurs in Mikroskopie.

Wenn das Hauptgewicht auf mikroskopische Arbeit gelegt werden soll, ist man gezwungen, jedem Studenten ein gut ausgerüstetes Mikroskop zuzuweisen, auch muß eine größere Anzahl von Polarisationsmikroskopen zur Verfügung stehen. Für einen Kurs in

Mikrochemie hingegen kommt man leicht mit einem sehr einfachen Mikroskop (ohne Kondensor, Vergrößerung 30× und 100×) für je zwei Studenten aus und kann die Arbeit so einteilen, daß es nie vorkommt, daß ein Student auf das Freiwerden eines Mikroskopes warten müßte. Wenn auch wünschenswert, so ist aber durchaus nicht notwendig, zwei bis drei einfache Polarisationsmikroskope für eine große Klasse zur Benutzung bereit zu stellen. Die Anschaffung kostspieliger Instrumente ist für mikrochemische Arbeiten nicht erforderlich. Außerdem ist es ein offenkundiger Vorteil, wenn die Studenten ihre mikroskopische Praxis an einfachen Instrumenten beginnen, — vorausgesetzt, daß man sie energisch zwingt, auch diese Instrumente *sachgemäß* und *sorgfältig* zu behandeln.

Um jedes Mißverständnis auszuschließen, seien meine Vorschläge betreffend die Berücksichtigung von Mikromethoden der Chemie im Unterricht in Tabellenform zusammengefaßt.

Mittelschule und Gewerbeschule:

Die Verwendung des Arbeitens mit kleinen Stoffmengen gestattet die Aufnahme von Schülerübungen parallel mit den Einführungsvorlesungen aus Chemie. Eine Vertiefung des Verständnisses sollte erzielt werden, gleichgültig ob das Schülerexperiment an Stelle des Vorlesungsexperimentes tritt, oder eine Wiederholung oder Ergänzung des Vorlesungsexperimentes ist.

Hochschule:

I. Allgemeine Lehrgegenstände:

Für Chemiestudierende:	Für Studierende der Bio-
Mikrochemisches Praktikum,	logie, Medizin, Pharmazie
oder	etc.:
Chemische Mikroskopie.	Mikrochemisches Praktikum.

II. Spezialkurse:

Für Chemiker:	Für Biologen und Mediziner:
Obligatorisch:	Biologisch- und medizinisch-chemische
Quantitative organische Elementar-	Mikromethoden.
analyse.	

Wahlgegenstände:

- Anorganische Mikroanalyse
(qualit. u. quant.)
- Organische Mikroanalyse
(qualit. u. quant.)
- Chemische Mikroskopie

Da man im allgemeine mit kleineren Studentenzahlen in Kursen für Fortgeschrittene zu rechnen hat, wird es doch mit mäßigem Kostenaufwand möglich sein, jedem Teilnehmer die erforderliche Mikrowaage oder das benötigte Mikroskop zur ausschließlichen Benutzung zuzuweisen. Sollte die Zahl der verfügbaren Instrumente zu klein sein, so läßt sich doch eine gleichzeitige Inanspruchnahme derselben durch eine entsprechende Arbeitsverteilung oder durch eine zweckmäßige Verlegung der Arbeitszeit der Studenten vermeiden. Es sei ferner empfohlen, die Studenten auf das Arbeiten mit Mikrowaagen vom Typus der KUHLMANN'schen dadurch vorzubereiten, daß man im Unterricht in quantitativer Analyse beim Wägen mit der Schwingungsmethode die Ausschlagsdifferenz statt des Ruhepunktes den Berechnungen zugrunde legt, ein Verfahren, das m. E. ohnedies zweckmäßiger ist.

Selbstverständlich ist in allen Kursen, in denen Mikrochemie gelehrt wird, auf eine sorgfältige Anleitung bei den Übungen besonderes Gewicht zu legen. Falls kompetente Assistenten nicht in größerer Zahl zur ständigen Beaufsichtigung der Übungen verfügbar sind, wird die Ausgabe genau detaillierter schriftlicher Instruktionen zur Notwendigkeit. Von dem Verfahren, jedes Experiment erst für die ganze Klasse zu demonstrieren und dann nacharbeiten zu lassen, muß dringend abgeraten werden, da in diesem Falle die langsamsten Studenten den Fortschritt der Gruppe bestimmen und man es nicht verhindern kann, daß die fähigeren Teilnehmer schließlich ohne Anleitung vorausarbeiten. Außerdem kann man Mikrotechnik nicht für eine große Zahl von Studenten erfolgreich demonstrieren. Im Gegensatz hierzu hat unsere nunmehr vierjährige Erfahrung in Elementarkursen mit 30 bis 50 Studenten die Überlegenheit durchaus individuellen Arbeitens an Hand ausführlicher schriftlicher Instruktionen klar erwiesen. Wir machen es selbstverständlich jedem Teilnehmer zur Pflicht, etwaige Mißerfolge augenblicklich zu berichten, um den Assistenten Gelegenheit zu geben, nicht nur das vorliegende Mißverständnis sogleich aufzuklären, sondern auch dessen Wiederholung in Zukunft durch entsprechende Änderung der schriftlichen Anleitung vorzubeugen. Da das aufmerksame Durchlesen, der in einzelnen Fällen nicht zu vermeidenden langatmigen Erklärungen zeitraubend ist, beabsich-

tigen wir, den Laboratoriumsunterricht in Zukunft durch geeignete Lichtbildvorführungen zu unterstützen.

Ich bin mir bewußt, daß meine Ausführungen als radikal empfunden werden können, trotzdem ich mir Mühe genommen habe, einen objektiven Standpunkt einzunehmen. Man möge jedoch bedenken, daß einerseits die gemachten Vorschläge bereits praktisch durchgeführt sind und es andererseits eine Notwendigkeit ist, der folgenden Generation eine umfassendere Vorbildung zu geben als wir sie empfangen haben, da die Probleme, die sie zu lösen haben wird, vermutlich ein größeres experimentelles Können erfordern werden, als jene Fragen, deren Beantwortung unsere Aufgabe ist.

ÜBER DIE WISMUT-CHARAKTERISIERENDEN ATOMGRUPPEN.

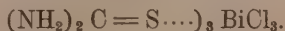
Von

J. V. DUBSKÝ, ARN. OKÁČ und J. TRTÍLEK.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Masaryk-Universität, Brno.

(Eingelangt am 1. März 1935.)

Thioharnstoff reagiert mit Wismutsalzen unter Bildung von gelben Lösungen, was von A. JÍLEK¹ zum Wismutnachweis vorgeschlagen worden ist. Wir haben diese Reaktion näher studiert und aus den gelben Lösungen Verbindungen vom Typus $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{Th}$ ($\text{Th} = \text{Thioharnstoff}$ und $x = 2$ und 3) isoliert². Von diesen existieren im festen Zustand zwei tautomere Formen, eine gelbe und eine rote, deren konstitutionelle Unterschiede noch nicht genau geklärt sind. Wahrscheinlich ist das zentrale Wismutatomb in den Verbindungen durch Nebenvalenzkräfte an das Schwefelatom des Thioharnstoffs gebunden, gemäß der Koordinationsformel:



Verwendet man zur Reaktion gewöhnlichen Harnstoff, so bildet sich, zum Unterschied von Thioharnstoff, keine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und daraus läßt sich schon schließen, daß die in Karbonylform gebundenen Schwefelatome eine besondere Gruppe zum Wismutnachweis vorstellen. Die einfache Substitution des Sauerstoffatoms im Harnstoff durch das Schwefelatom bewirkt demnach einen wesentlichen Reaktionsunterschied gegenüber Wismutsalzen.

¹ Chem. Listy 14, 165 (1920).

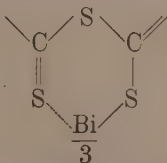
² J. V. DUBSKÝ, A. OKÁČ u. B. OKÁČ, Ztschr. anorgan. Chem. 216, 386 (1934).

Wir haben die Gelbfärbung bei der Umsetzung mit Wismutsalzen schon früher bei verschiedensten organischen Schwefelverbindungen beobachtet, besonders bei einer ganzen Reihe von Dithiocarbamaten $[\text{NH}_2 \cdot \text{CS}_2\text{NH}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{NH}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{NH}_4, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{NH}_4, \text{NH}_4\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{NH}_4, \text{NH}_4\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{NH}_4 \text{ usw.}]$, beim Thiocarbazid, Ammoniumrhodanid, sowie bei den Thioharnstoffderivaten.

Diese wesentlichen Unterschiede der Wismutreaktion zwischen den organischen Sauerstoff- und Schwefelhaltigen Verbindungen veranlaßten uns, die letztgenannten Verbindungen vom analytischen Standpunkt näher zu studieren. Von den untersuchten Reaktionen war die Wismutreaktion der Thiobiazoldithiole (abgekürzt Dt) besonders auffallend³. Es bilden sich orangerote bis feurig rote amorphe Niederschläge, deren Zusammensetzung je nach den Reaktionsbedingungen variiert. Unter geeigneten Aziditäts- und Konzentrationsverhältnissen konnten wir die Verbindungen $(\text{Dt})_3\text{Bi}$, $(\text{Dt})_2\text{BiCl}$ [bezw. $(\text{Dt})_2\text{BiOH}$] und DtBiCl_2 oder deren Gemenge erhalten.

Schon aus der Zusammensetzung dieser Verbindungen folgt, daß die Dithiole mit dem Wismutchlorid nur als einbasische Säuren unter Bildung von roten unlöslichen Niederschlägen reagieren. Dies beweisen anderseits auch die positiven Reaktionen des Phenyl- und TolyI-Thiobiazoldithiols (abgekürzt ThAr), die nur als einbasische Säuren auftreten können und die Verbindungen $\text{Bi}(\text{ThAr})_3$, bezw. $\text{Bi}(\text{ThAr})_2\text{Cl}$ bilden.

In allen obenerwähnten Wismutverbindungen der Dithiole kann man eine Bindung des Wismutatoms zu zwei Schwefelatomen und die Existenz eines sechsgliedrigen Valenzringes annehmen:

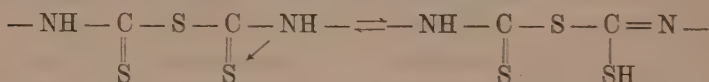


Gemäß der vorstehenden Formel sind die beiden Thiocarbonylgruppen desselben Moleküls verschiedenartig tautomerisiert, die

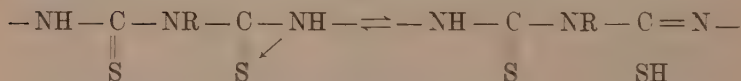
³ Ztschr. analyt. Chem. 96, 268 u. 412 (1934); 98, 184 (1934).

eine tritt in der Mercapto-, die andere in der Sulfo- (bezw. Thio-) Form auf, wodurch ein unlösliches Innerkomplexsalz des Wismuts entsteht, dessen Farbe offenbar durch die doppelte Schwefelbindung vertieft wird. Hiefür spricht auch unsere Beobachtung, daß mit der wachsenden Zahl an Innerkomplexringen in der Reihe: $\text{Bi(Dt)Cl}_2 \rightarrow \text{Bi(Dt)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{Bi(Dt)}_3$ eine Farbvertiefung der entsprechenden Niederschläge (orange — feurig-rot) eintritt.

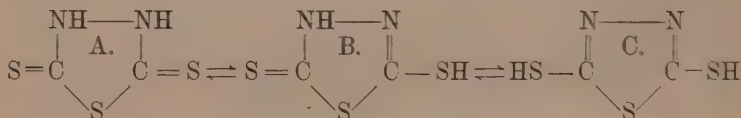
Für die Wismutreaktion sind demnach zwei Thiocarbonylgruppen eines Moleküls, deren eine in Mercaptoform tautomerisieren kann und die dann mit den Metallsalzen einen sechsgliedrigen Innerkomplexring bilden können, charakteristisch:



bezw.



Aus den drei möglichen tautomeren Formen des Thiobiazoldithiols



ist es die mittelständige Form B., die reaktionsfähig ist und die wir zum Unterschied von den anderen Formen und zur Vereinfachung der Bezeichnung Mercaptosulfothiobiazol nennen. Das Mercaptosulfothiobiazol und dessen Phenylderivat haben wir unter dem Namen „Wismutiol“⁴ zum Wismutnachweis empfohlen.

Die Richtigkeit unserer Voraussetzungen kann man aus dem positiven oder negativen Reaktionsverlauf einiger ähnlicher Schwefelverbindungen, die wir zur Aufklärung dieser Erscheinung bereitet haben, ersehen:

⁴ Die Verbindung ist bei der Firma Th. Schuchardt-Görlitz erhältlich.

Nr.	Verbindung	Konstitution	Reaktion mit BiCl_3 -Lsg.
1	Mercaptosulfothio- biazol. (Wismutiol I.)	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Roter Niederschlag
2	Kaliumsalz des Mercaptosulfo- phenylthiobiazols. (Wismutiol II.)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Roter Niederschlag
3	Kaliumsalz des Mercaptosulfo-(p-, o-, m-) tolylthiobia- zols	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Roter Niederschlag
4	Mercaptosulfo- urazol	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	Roter Niederschlag
5	Mercaptosulfo- phenylurazol	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Orangeroter Niederschlag
6	Bariumsalz der Persulfocyansäure	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$	Oranger Niederschlag
7	Trithioallophan- saures Kalium	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} = \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{SH} \end{array}$	Gelboranger Niederschlag
8	Dimercaptothio- biazolonomethyl- aether	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Gelbe Lösung
9	Dimercaptourazol- monomethylaether	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	Gelbe Lösung
10	Phenylthiobiazolon- sulphydrat	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Gelbe Lösung bis Fällung
11	Aminomercaptothio- biazol	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 - \text{C} \quad \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Gelbe Lösung

Nr.	Verbindung	Konstitution	Reaktion mit BiCl_3 -Lsg.
12	Anilidomercaptothiobiazol		Gelbe Lösung
13	Aminomercapto-urazol		Gelbe Lösung
14	Anilidomercapto-phenylurazol		Gelbe Lösung
15	Benzenylazosulfim-carbo-sulphydrat		Gelber kryst. Niederschlag
16	Chrysean		Braungelber kryst. Niederschlag
17	Bis-Thioharnstoff		Gelbe Lösung
18	Aethylensulfo-carbamid		Gelbe Lösung
19	Rubeanwasserstoff		Orangegelbe Lösung, roter Niederschlag
20	Dimercaptourazol dimethylaether		Gelbliche Lösung
21	Disulfid des Phenylthiobiazolin-sulphydrats		Keine Änderung
22	Diaminothiobiazol		Keine Änderung

Nr.	Verbindung	Konstitution	Reaktion mit BiCl_3 -Lsg.
23	Dianilidothiobiazol	$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$	Keine Änderung
24	Phenylsulfocarbizin	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CS} \end{array} \right] \text{ oder: } \left[\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \right]$	Keine Änderung

Bei den Verbindungen 1 bis 7 sind die Wismutreaktionen positiv; diese zeigen durchaus die Reaktion der Wismutiol-Type, da sie den oben erwähnten Valenzring ausbilden können. Die rote Färbung der Niederschläge ist bei Thiobiazol (1) ebenso lebhaft wie beim Urazol (4). Das Schwefelatom des Thiobiazolringes kann also durch eine Imino-Gruppe des Triazolringes ohne merkliche Reaktionsänderung ersetzt werden. Da dieses Schwefelatom gleichzeitig dem sechsgliedrigen Valenzring angehört, kann es für unsere Komplexsalze keine besondere Bedeutung haben. Man kann für den Wismutnachweis ebenso gut das Mercaptosulfothiobiazol (1), wie das Mercaptosulfourazol (4) benutzen; wir verwenden die erstgenannte Verbindung wegen deren Stabilität und günstigeren Darstellungsart.

Die Vergrößerung des Moleküls durch eine Phenyl- (2, 5) oder eine Toly-Gruppe (3) bietet keine besonderen Vorteile, die Reaktionen des Mercaptosulfothiobiazols (1) und des Mercaptosulfo-phenylthiobiazols (2) sind gleichwertig.

Die Änderung des fünfgliedrigen Azolringes scheint im Fall 6 und 7 ohne besonderen Einfluß zu sein, man muß aber feststellen, daß die sehr aktive Dithiocarbamingruppe der Trithioallophan-säure (7) die Reaktionsbedingungen etwas kompliziert.

Die Reaktion der Wismutiole verschwindet, wenn sich der oben erwähnte Valenzring in seiner Mercaptosulfoform nicht ausbilden kann (8 bis 18), was unsere Anschauung besonders unterstützt.

⁵ Die Analysen und Literaturangaben der in dieser Tafel erwähnten Verbindungen sind in der Ztschr. analyt. Chem. **100**, 408 (1935) angeführt.

Diese Verbindungen, die noch eine Mercaptogruppe (bezw. Thio-carbonylgruppe) besitzen, verhalten sich gegenüber Wismutsalzen wie Thioharnstoff. Es bilden sich gelbe Lösungen, aus denen sich kristallinische Verbindungen vom allgemeinen Type $(Th)_x \cdot BiCl_3$, je nach dem betr. Löslichkeitsprodukt früher oder später ausscheiden (vgl. die Verbb. 15 und 16).

In den Verbindungen 8 bis 14 unterbleibt mangels einer Thio-ketongruppe die Wismutiol-Reaktion, was die Bedeutung der Bindung der beiden Schwefelatome des Valenzringes bekräftigt, da hier noch die Valenzringe anderer Art möglich sind. (Durch Schließen des Ringes durch die Nebenvalenzkräfte zum Sauerstoff- oder Stickstoff-Atom.)

Bei den Verbindungen 15 und 16 scheint die Möglichkeit der Bildung eines stabilen sechsgliedrigen Valenzringes nicht gegeben zu sein, denn beim Chrysean (16) wurde der ausfallende kristallinische Niederschlag durch Analyse als die Verbindung $BiCl_3 \cdot 2 Chr \cdot 2 H_2O$ identifiziert.

Der Bis-Thioharnstoff (17) könnte nur einen siebengliedrigen Ring bilden, was bisher bei Innerkomplexen nicht beobachtet wurde. Man erhält in diesem Falle auch nur eine Additionsreaktion des Thioharnstoffs.

Der Rubeanwasserstoff (19) besitzt eine besondere Stellung in unserer Reihe, da er einen analogen fünfgliedrigen Valenzring ausbilden könnte, wie die zur Wismutiolreaktion geeigneten Verbindungen. Wir haben in der Tat auch ein besonderes Verhalten des Rubeanwasserstoffes beobachtet. Die gesättigte alkoholische Lösung desselben gibt mit sauren Wismutchloridlösungen nur eine orangegelbe Lösung, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung entsteht aber neben dem weißen basischen Salz auch ein roter Niederschlag, der sich aber sehr leicht unter Schwarzwerden zersetzt, sodaß wir über seine Beschaffenheit nichts aussagen können.

Der von uns dargestellte Dimethyläther des Dimercaptourazols (20) gibt mit Wismutchloridlösung eine gelbe Lösung, mit Bleiazetatlösung eine nur sehr kleine Menge des gelben Mercaptidniederschlags. Diese Erscheinungen lassen sich durch die Anwesenheit von kleinen Mengen des Monomethyläthers in unserem Präparat erklären.

Die Verbindungen 21 bis 24 reagieren mit den Wismutchlorid-

lösungen negativ, da sie keine Mercapto- oder Thiocarbonylgruppe haben. Sie reagieren negativ auch mit Bleiazetatlösung, während die früher erwähnten Verbindungen, die wenigstens eine Mercapto-Gruppe haben (1 bis 15, sowie 17 und 19), unlösliche gelbe Blei-mercaptide bilden. Bemerkenswert ist, daß die angeführte Konstitution des Phenylsulfocarbizins (24) nach E. FISCHER und E. BESTHORN⁶ wahrscheinlich nicht richtig ist, und daß sich eine anders geformte Verbindung dieser Zusammensetzung durch Erwärmen von Phenylsulfosemicarbazid mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr bildet. Nach der FISCHER-BESTHORN'schen Formulierung dieser Verbindung ließe sich wie beim Thioharnstoff oder Äthylensulfocarbamid (18) das Entstehen einer satt gelben Lösung mit Wismutsalzen erwarten, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

Aus dieser Übersicht kann man schließen, daß die Thiocarbonylgruppen in den organischen schwefelhaltigen Verbindungen zum Wismutnachweis in Betracht kommen, und zwar die Gruppe -NH-C-NH- für die Bildung von gelben Lösungen, die Gruppe



-NH-C-NH-C-NH- für die Bildung von roten Niederschlägen. Für



die Reaktionen der ersten Gruppe ist der einfache Thioharnstoff, für die Reaktionen der zweiten Gruppe sind die Wismutirole (Mercaptosulfothiobiazole) die aus praktischer Hinsicht geeignetsten Reagenzien. Die Reaktion des Wismutiols bedeutet eine Verstärkung der Thioharnstoffreaktion, da die doppelte Schwefelbindung des Wismuts und das Entstehen eines inneren Komplexes zu tieferen Farbnuancen und unlöslichen Verbindungen führt.

I. Thioharnstoffreaktion. A. JÍLEK verwendet als Reagens eine 15%ige wässrige Thioharnstofflösung, die sich mit schwach sauren Wismutlösungen gelb färbt. In Anwesenheit von großen Mengen farbiger Kationen (Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cr^{+++}) ist zunächst mit Schwefelwasserstoff zu fällen und der Sulfidniederschlag nach Lösen in verd. Salpetersäure auf Wismut zu prüfen.

Diese Reaktion ist auch als Tüpfelreaktion sehr geeignet. Wir haben hierzu ein Kriställchen Thioharnstoff verwendet und die

⁶ A., 212, 326 (1882).

schwach saure Probelösung darauf getüpfelt; es entsteht dann an der Oberfläche des Kristalls eine konzentrierte Schwefelharnstofflösung, die unmittelbar mit Wismutionen reagieren kann. Bei dieser Methode stören Pb^{2-} , Cu^{2-} , Hg^{2-} , Cd^{2-} , As^{3-} , Sn^{2-} , Ni^{2-} , Fe^{2-} , Mn^{2-} , Al^{3-} , Cr^{3-} , Zn^{2-} , Ba^{2-} , Sr^{2-} , Ca^{2-} , Mg^{2-} , NH_4^{+} , K^{+} und Na^{+} -Ionen die Reaktion nicht. Mercurisalze werden zwar an der Kristalloberfläche unter Bildung eines schwarzen Niederschlages reduziert, in der Umgebung des Kristalls ist aber ein gelber Ring immer deutlich ausgebildet. Mercurosalze erzeugen einen schwarzen, Silbersalze einen braunen Fleck und müssen deshalb vorher mit verd. Salzsäure ausgefällt werden. Ferri-Ionen sind durch schweflige Säure, Chromate durch Alkohol zu reduzieren.

Der Nachweis wird durch Anwesenheit von Eisencyan-Ionen, Antimon-Ionen und durch starke Oxydationsmittel (nicht aber durch NO_3' und NO_2') gestört. Antimonsalze geben unter den Versuchsbedingungen einen hellgelben Fleck, wodurch größere Antimonmengen den Wert des Nachweises einschränken. Die Empfindlichkeit der Antimonreaktion ist geringer als die der Wismutreaktion und beim Vergleich mit einer blinden antimonhaltigen Probe kann man Wismut bei einer Erfassungsgrenze von 10 γ neben Antimon im Grenzverhältnis $\text{Bi} : \text{Sb} = 1 : 66$ nachweisen.

A u s f ü h r u n g. Die farblose, schwach sauer reagierende Probelösung prüft man mit einigen Tropfen verd. Salzsäure auf Silber- und Mercurio-Ionen. Sind diese anwesend, dann fügt man mehr Salzsäure hinzu, bis zur vollständigen Ausfällung dieser Ionen. Eisen (III) oder chromathaltige Probelösungen muß man mit Natriumsulfit und Salzsäure oder mit Alkohol reduzieren. Farbige Lösungen sind zu verdünnen, bis ein Tropfen der Lösung fast farblos erscheint.

Auf Filtrierpapier wird ein Kriställchen des Thioharnstoffs gegeben und auf dieses ein Tropfen der schwach sauren Probelösung aufgetragen. Je nach der vorhandenen Wismutmenge färbt sich das Kriställchen sofort gelb und in seiner Umgebung entsteht auf dem Filtrierpapier ein orangegelber bis zitronengelber Fleck.

Erfassungsgrenze: 1 γ Wismut.

Grenzkonzentration: 1 : 30.000.

Die positive Reaktion bedeutet die Anwesenheit von Wismut- oder Antimon-Ionen oder deren Gemenge, da beide Ionen in ähn-

licher Weise reagieren⁷. Man kann oftmals durch Vergleichsversuche mit 0,1 n-BiCl₃ und 0,1 n-SbCl₃ nach der Farbnuance der gelben Färbung die Anwesenheit von Wismutionen feststellen. Sofern kleine Wismutmengen neben viel Antimon zu erkennen sind, kann man die Trennung der beiden Schwefelwasserstoffuntergruppen kaum umgehen.

II. Wismutiolreaktion. Die roten, unlöslichen Niederschläge der Wismutsalze mit Mercaptosulfothiobiazol sind zur Identifizierung des Wismuts nach dessen Abtrennung von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe sehr geeignet. Das bei der Trennung abfiltrierte basische Wismutsalz wird auf dem Filter mit Ammoniak gewaschen, in wenig verd. Salzsäure gelöst und die Lösung auf Wismut geprüft. Ein positiver Ausfall der Reaktion ist auch bei sehr kleinen Wismutmengen, deren Fällung mit Ammoniak weder im Reagensrohr noch auf dem Filter deutlich ist, genau wahrnehmbar.

Eine vorherige Abtrennung des Wismuts ist notwendig⁷, da die aktive Mercaptothiocarbonylgruppe mit sämtlichen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe unter Bildung von unlöslichen, farbigen Niederschlägen reagiert. Mercuri- und Silbersalze geben im Reagensglas blaßgelbe, schleimige Niederschläge; Blei-, Antimon- und Stannosalze geben ockergelbe, Cadmiumsalze rein weiße, Kupfersalze gelbbraune und Mercurosalze schwarze Niederschläge. Das rote Wismutsalz ist in dieser Reihe von Niederschlägen sehr auffallend und kann bei genügender Wismutkonzentration mit den andersfarbigen Verbindungen nicht verwechselt werden. Die Reaktion ist aber nicht als eine spezifische, sondern nur als eine charakteristische Reaktion zum Wismutnachweis aufzufassen.

Die Reaktion gelingt in Tropfenform bei der Anwendung von glasierten Porzellanplatten oder Porzellantieglern vorzüglich. Als Reagenslösung kann eine Auflösung von 0,7 g Mercaptosulfothiobiazol in 35 ccm 0,1 n-Kalilauge verwendet werden, oder eine 1%ige alkoholische Reagenslösung; beide Lösungen besitzen eine hellgelbe Farbe. Nach dem Zusammenbringen von je einem Tropfen des Reagens und der Probelösung bildet sich je nach der Wismutmenge ein roter bis rotoranger Niederschlag.

⁷ Vergleiche auch G. SENSI u. S. SEGHEZZO, *Annali Chim. appl.* **19**, 392 (1929); durch *Rf. Mikrochemie* **8**, 210 (1930).

Erfassungsgrenze: 1,2 γ Wismut.

Grenzkonzentration: 1 : 28.000.

Beim Tüpfeln auf Filtrierpapier entstehen nicht mehr intensiv rote, sondern braunrot bis orangerot gefärbte Flecken. Mit verdünnteren Wismutlösungen entsteht ein oranger bis gelboranger Fleck und die Empfindlichkeit ist (im Vergleich zur Reaktion auf der Tüpfelplatte) erniedrigt. Verfäht man aber in der Weise, daß man zuerst auf Tüpfelpapier einen Tropfen der alkoholischen Reagenslösung gibt und dann einen Tropfen der Wismutlösung zusetzt, so reichert sich das unlösliche Reaktionsprodukt in der Mitte des fast farblosen Reagentropfens und man kann auch kleine Wismutmengen nach dem orangegelben Fleck erkennen.

Erfassungsgrenze: 2 γ Wismut.

Grenzkonzentration: 1 : 15.000.

Wir haben den Einfluß anderer Kationen auf diese Reaktion, die in erster Reihe zur Identifizierung von Wismut dienen soll, verfolgt:

Cd^{2-} , Ni^{2-} , Co^{2-} , Fe^{2-} , Mn^{2-} , Cr^{3-} , Al^{3-} , Zn^{2-} , Mg^{2-} , Ba^{2-} , Sr^{2-} , Ca^{2-} und Alkali-Ionen stören die Reaktion nicht wesentlich.

Bei der Anwesenheit von Ag^{+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3-} , Sn^{2-} , Fe^{3-} -Ionen läßt sich das Tüpfeln in einfacher Weise ohne Empfindlichkeitsänderung nicht durchführen.

Silberionen erzeugen auf Filtrierpapier einen hellgelben Fleck, in dem man noch 3 γ Wismut beim Grenzverhältnis $\text{Bi} : \text{Ag} = 1 : 100$ durch die Orangefarbe erkennen kann. Nach dem Ausfällen der Silberionen mit verd. Salzsäure ist die Reaktion ungestört.

Bleisalze bilden einen ockergelben Fleck. Nach der Erniedrigung der Bleiionenkonzentration durch Zugabe von verdünnter Salzsäure kann man noch 6 γ Wismut beim Grenzverhältnis $\text{Bi} : \text{Pb} = 1 : 500$ nachweisen.

Mercuroionen geben schwarzbraunen Fleck. Nach der Ausfällung mit Salzsäure kann man noch 3 γ Wismut beim Grenzverhältnis $1 : 240 = \text{Bi} : \text{Hg}$ nachweisen.

Mercuriionen erzeugen einen gelben Fleck, in dem man durch die Orangefarbe 25 γ Wismut beim Grenzverhältnis $\text{Bi} : \text{Hg} = 1 : 14$ erkennt.

Kupfersalze bilden je nach der Konzentration einen ockergelben bis braungelben Fleck, der die Färbung der Wismutverbindung

überdeckt. Nach Überführung des Kupfers durch überschüssiges Kaliumcyanid in komplexes Cyanid, kann man aber die Anwesenheit von Wismutionen noch genau feststellen.

Antimonsalze geben einen gelben Fleck. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und man kann noch 1 γ Antimon sehr deutlich erkennen. (Grenzkonzentration 1:30.000.) Beim Grenzverhältnis $\text{Bi}:\text{Sb} = 1:10$ beobachtet man einen gelben Zentralkreis und einen orangefarbenen Kreisring von Wismut und man kann auf diese Weise noch 20 γ Wismut erkennen. Antimonsalze wirken also beim Wismutnachweis sehr störend. Die Antimonreaktion ist dabei so empfindlich, daß sie zum Identifizieren von Antimonsalzen dienen kann.

Stannoionen bilden einen rein gelben Fleck. Durch die tiefere Farbe des Wismutsalzes lassen sich noch 12 γ Wismut erkennen (Grenzverhältnis $\text{Bi}:\text{Sn} = 1:200$).

Ferrisalze und auch andere Oxydationsmittel erniedrigen die Empfindlichkeit der Wismutreaktion sehr bedeutend, da sie das Reagens zum weniger löslichen Disulfid oxydieren (z. B. NO'_2 , ClO'_3 , CrO''_4 , H_2O_2 , J_2 usw.). Es ist also notwendig, diese in irgendwelcher Weise zu beseitigen, z. B. durch Reduktion der Ferrisalze mit schwefliger Säure, durch Auskochen des Wasserstoffperoxyds, durch Reduktion der Chromate zu Chromionen usw. Bemerkenswert ist, daß Nitrate die Reaktion nur wenig beeinflussen.

Nach dieser Übersicht läßt sich die Wismutiolreaktion in Tüpfelform auf Filtrierpapier nur in speziellen Fällen direkt anwenden. Die Reaktion ist jedoch von besonderer Bedeutung für das Identifizieren von abgetrennten Wismutsalzen insbesondere auf der Tüpfelplatte.

METODO SISTEMATICO PER IL RICONOSCIMENTO MICROCHIMICO DEI COLORI MINERALI.

II. COLORI AZZURRI E VERDI.

Di

SELIM AUGUSTI.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

(Eingelangt am 4. März 1935.)

In una mia precedente nota¹ ho descritto il procedimento sistematico da me consigliato per l'esame microchimico dei colori bianchi; procedimento utilizzabile quando si dispongano di quantità piccolissime di colore da analizzare (esame di opere d'arte, quadri, decorazioni murarie, ecc.).

In questa nota descrivo il procedimento sistematico che io consiglio per l'esame dei colori azzurri e verdi².

II. Colori Azzurri.

Una piccolissima porzione di colore viene trattata, su di un vetrino portaoggetti, con una goccia di soluzione di idrossido di sodio. Si riscalda leggermente, a b. m. o su microlampada, e si osserva:

I. Il colore si decolora per azione dell'idrossido di sodio, dando un residuo bruno ed una soluzione incolora.

In tal caso il colore in esame è *Azzurro di Prussia* (ferrocianuro ferrico), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) aggiungendo una goccia di acido cloridrico concentrato la soluzione ritorna azzurra;

¹ Nota I: Colori bianchi. *Mikrochemie* **17**, 1 (1935).

² Rimando alla mia I Nota citata per tutto quanto riguarda il criterio seguito nella scelta dei metodi analitici, ecc.

b) il colore è solubile in acido cloridrico concentrato dando una soluzione verde, poi gialla;

c) una goccia della soluzione in acido cloridrico concentrato dà con solfocianato potassico una colorazione rosso-sangue e con ferrocianuro potassico un precipitato azzurro intenso: indizio della presenza di ferro (catione Fe^{+++});

d) la soluzione in acido cloridrico concentrato per diluizione con acqua riprecipita in azzurro;

e) una piccolissima porzione di colore, arroventata su di un piccolo coccio di porcellana, si decompone, dando residuo bruno;

f) il colore è completamente solubile in soluzione di acido ossalico, a freddo.

II. Il colore non si altera per azione dell'idrossido di sodio.

In tal caso si esclude la presenza dell'Azzurro di Prussia. Un'altra piccola porzione di colore viene trattata, su di un vetrino portaoggetti, con una o due gocce di acido cloridrico diluito. Si riscalda leggermente, a b. m. o su microlampada, osservando:

A. Il colore si decolora per azione dell'acido cloridrico, con svolgimento di acido solfidrico.

In tal caso il colore in esame è *Oltremare* (miscela di silicato di alluminio e sodio e solfuro sodico), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) si evapora a secco, sul vetrino portaoggetti, il soluto cloridrico ottenuto. Si addiziona il residuo di una goccia di acido solforico (1:1) e di una goccia di soluzione di cloruro potassico oppure si addiziona il residuo di un piccolo eccesso di bisolfato potassico e si inumidisce leggermente la massa, alitandovi sopra. Si lascia in riposo qualche minuto, quindi si osserva al microscopio: grossi cristalli caratteristici di solfato di alluminio e potassio (allume potassico) (fig. 5), indicano la presenza dell'alluminio (catione Al^{+++});

b) la presenza dell'anione solfidrico (S^{--}) può essere confermata mediante acetato di piombo, come indicato per il litopone¹;

c) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, rimane inalterata.

B. Il colore è solubile in acido cloridrico, con svolgimento di anidride carbonica.

In tal caso il colore in esame è *Azzurro di Montagna* (carbonato basico di rame)³, il che viene confermato con i seguenti saggi:

a) il soluto cloridrico ottenuto è verde e si colora in azzurro intenso per addizione di una goccia di ammoniaca concentrata: indizio della presenza di rame (catione Cu^{++});

b) la presenza del catione Cu^{++} può venire confermata trattando una goccia del soluto cloridrico del colore, su vetrino portaoggetti, con una goccia di soluzione di mercurisolfocianato

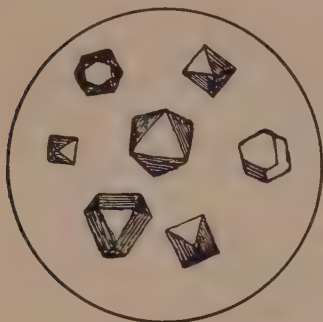


Fig. 5.



Fig. 6.

ammonico⁴, lasciando qualche minuto in riposo, poi osservando al microscopio: per la presenza del rame si osservano cristalli giallo-bruni caratteristici di mercurisolfocianato rameico⁵ (fig. 6);

c) il riconoscimento del catione Cu^{++} può anche eseguirsi nel modo seguente: una goccia del soluto cloridrico del colore viene trattata, su vetrino portaoggetti, con la minore quantità possibile di soluzione di acetato di piombo ed evaporata a secco.

³ Il carbonato basico di rame naturale è detto *Azzurrite*.

⁴ La soluzione di mercurisolfocianato ammonico $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ si ottiene sciogliendo gr. 30 di cloruro mercurico e gr. 33 di solfocianato ammonico in gr. 50 di acqua (BEHRENS, l. c.; DE SWEEMER, *Mikrochemie* 12, 2, 223 (1932).

⁵ $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (F. E. C. SCHEFFER, l. c.; G. NATTA e A. FERRARI l. c.). Con questo reattivo lo zinco forma cristalli bruno-cioccolato di mercurisolfocianato di zinco ed il cobalto cristalli azzurri di cobaltosolfocianato mercurico.

Il residuo ottenuto viene trattato con una goccia di una miscela di acido acetico, acetato ammonico e nitrito potassico⁶: in presenza di rame si formano cristalli caratteristici di nitrito triplo di potassio, rame e piombo⁷;

d) la presenza dell'anione carbonico (CO_3^{--}) può essere riconosciuta come indicato per la biacca¹;

e) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana diviene nera.

C. Il colore è solubile in acido cloridrico, senza svolgimento di gas⁸.

In tal caso il colore in esame è *Azzurro di Brema* (idrossido di rame), il che viene confermato con i seguenti saggi:

a) il soluto cloridrico è verde e dà colorazione azzurra intensa per addizione di una goccia di ammoniaca concentrata: indizio della presenza di rame (catione Cu^{++});

b) la presenza del catione Cu^{++} può essere confermata come indicato per l'*Azzurro di Montagna*;

c) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, diviene nera.

D. Il colore rimane inalterato per azione dell'acido cloridrico.

In tal caso si esclude la presenza dell'*Azzurro di Berlino*, dell'*Oltremare*, e degli azzurri a base di rame (*Azzurro di Montagna*, *Azzurro di Brema*) ed il colore in esame risulta costituito da *Azzurro di cobalto* o da *Azzurro smalto* (smaltino).

Occorre innanzi tutto confermare la presenza del catione cobalto (Co^{++}), il che viene eseguito nel modo seguente: si porta a secco il colore trattato con acido cloridrico, si aggiunge al residuo una goccia di acido solforico concentrato e si riporta a secco⁹. Il residuo ottenuto viene ripreso con acqua; una goccia di questo

⁶ Questa miscela si prepara mescolando in volumi uguali una soluzione contenente volumi uguali di acqua, acido acetico glaciale ed acetato ammonico, con una soluzione satura di nitrito potassico (NATTA e FERRARI, l. c.).

⁷ Cfr. mia Nota 1 citata, pag. 3, dove è riportata la microfotografia di tali cristalli (fig. 1).

⁸ Notare accuratamente che non vi sia svolgimento di anidride carbonica né di acido solfidrico.

⁹ Se il colore non si è decomposto, si ripete l'operazione con acido solforico concentrato.

soluto acquoso si porta su di un vetrino portaoggetti, vi si aggiunge una goccia di soluzione di mercurisolfocianato ammonico⁴, si lascia in riposo qualche minuto e si osserva al microscopio: cristalli azzurri, caratteristici, di cobaltosolfocianato mercurico (fig. 7), indicano la presenza del catione Co^{++10} . Se la reazione del cobalto è positiva¹¹ si porta all'ebollizione una piccola porzione di colore con acido cloridrico (1:1), osservando:

a) il colore viene attaccato dall'acido cloridrico, all'ebollizione, dando una soluzione nella quale si può riconoscere la presenza del catione Co^{++} con la reazione precedentemente indicata, ed un residuo di silice, che si può



Fig. 7.

riconoscere mediante una piccola perla al sal di fosforo (scheletro di silice). In tal caso il colore in esame è *Azzurro Smalto* (silicato di potassio e cobalto).

b) il colore non viene attaccato dall'acido cloridrico né anche all'ebollizione: in tal caso il colore in esame è

Azzurro di Cobalto (alluminato di cobalto) il che viene confermato dal fatto che questo colore non contiene mai silice, mentre spesso contiene acido fosforico ed arsenico.

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

¹⁰ S. AUGUSTI, *Gazzetta Chimica Italiana* **64**, 33 (1934).

¹¹ Se la reazione del cobalto è negativa, il colore in esame può essere Indaco, il che si può confermare mediante esame microscopico: questo colore non mostra particelle separate, poiché si trova disciolto nell'olio.

Tabella II: Colori azzurri.

Una piccolissima porzione di colore con idrossido di sodio, a caldo:	
Cambia colore, dando soluzione incolore e residuo rosso-bruno	Il colore rimane inalterato
con una goccia di acido cloridrico conc. ritorna azzurro.	
Azzurro di Prussia	Un'altra piccola porzione di colore con acido cloridrico diluito, a caldo:
Solubile in acido cloridrico conc.; solubile in acido ossalico; per arroventamento; residuo bruno	Si decolora con svolgimento di acido solfidrico
Fe ⁺⁺⁺ con solfocianato potassico o con ferrocianuro potassico (toca)	Oltremare S ⁻⁻⁻ con acido cloridrico ed acetato di piombo; Al ⁺⁺⁺ con acido solforico e cloruro di potassio (micr.); Arroventamento: inalterato
	Solubile, con svolgimento di anidride carbonica
	Azzurro di Montagna Cu ⁺⁺ con ammoniaca (toca); con mercurisolfocianato ammonico (micr.); acido acetico, acetato ammonico e nitrato potassico (micr.) CO ₃ — come biacca; Arroventamento: nero
	Solubile, senza svolgimento di gas
	Azzurro di Brema Cu ⁺⁺ come Azzurro di Montagna; Arroventamento: nero
	Rimane inalterato
	Co ⁺⁺ con mercurisolfocianato ammonico (micr.)
	Un'altra piccola porzione di colore con acido cloridrico (1:1) all'ebollizione:
	Insolubile
	Parzialmente solubile, con residuo di silice
	Azzurro di Cobalto
	Azzurro Smalto

III. Colori Verdi.

Una piccolissima porzione di colore viene trattata, su di un vetrino portaoggetti, con una o due gocce di acido cloridrico diluito. Si riscalda leggermente, a b. m. o su microlampada, osservando:

I. Il colore è solubile in acido cloridrico, con sviluppo di anidride carbonica.

In tal caso il colore in esame è *Verde di Montagna* (carbonato basico di rame), il che viene confermato con i seguenti saggi:

a) il soluto cloridrico, per addizione di una goccia di ammoniaca concentrata, dà colorazione azzurra intensa: indizio della presenza di rame (catione Cu^{++});

b) la presenza del catione Cu^{++} può venire confermata come indicato per l'Azzurro di Montagna (vedi „colori azzurri“);

c) la presenza dell'anione carbonico (CO_3^{--}) può essere confermata come indicato per la Biacca (vedi „colori bianchi“);

d) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, diviene nera;

e) il colore è insolubile in soluzione di idrossido di sodio ed a caldo annerisce.

II. Il colore è solubile in acido cloridrico, con sviluppo di acido acetico.

In tal caso il colore in esame è *Verde di Schweinfurt* (acetoarse-nito di rame), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) il soluto cloridrico dà, per addizione di una goccia di ammoniaca concentrata, una colorazione azzurra intensa: indizio della presenza di rame (catione Cu^{++});

b) la presenza del catione Cu^{++} può venire confermata come indicato per l'Azzurro di Montagna (vedi „colori azzurri“);

c) una piccolissima porzione di colore viene trattata, su di un piccolo coccio di porcellana, con una goccia di soluzione di idros-

sido di sodio: la sostanza diviene azzurra e per riscaldamento, assume colorazione gialla, poi rossa;

d) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, svolge odore di aglio (presenza di arsenico) e lascia un residuo bruno.

III. Il colore è solubile in acido cloridrico, senza sviluppo di gas.

In tal caso è esclusa la presenza di Verde di Montagna e di Verde di Schweinfurt¹².

Il soluto cloridrico viene addizionato di una goccia di ammoniac concentrata, osservando:

A. per azione dell ammoniac si ottiene colorazione azzurra intensa: in tal caso il colore in esame è un verde a base di rame e cioè Verde di Brema o Verde di Scheele. Per distinguere fra questi due colori, si tratta una piccolissima porzione del colore in esame, su di un piccolo coccio di porcellana, con una goccia di soluzione di idrossido di sodio, osservando la variazione di colore e poi riscaldando lentamente:

a) se la sostanza è insolubile in idrossido di sodio ed a caldo annerisce, il colore in esame è *Verde di Brema* (idrossido di rame), il che viene confermato dal fatto che una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, diviene nera;

b) se la sostanza diviene azzurra con idrossido di sodio ed a caldo gialla, e poi rossa, il colore in esame è *Verde di Scheele* (arsenito di rame), il che viene confermato dal fatto che una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, dà odore agliaceo (presenza di arsenico) e lascia residuo bruno.

Sia nell'uno che nell'altro colore si può confermare la presenza del rame (catione Cu^{++}) come indicato per l'Azzurro di Montagna (vedi „colori azzurri“).

B. per azione dell ammoniac non si ottiene

¹² Notare accuratamente che non vi sia sviluppo di anidride carbonica né di acido acetico.

colorazione: in tal caso si escludono i verdi a base di rame (Verde di Brema e Verde di Scheele) ed il colore in esame è *Verde di Cobalto* (zincato di cobalto), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) si porta a secco il soluto ammoniacale, si riprende il residuo con una goccia di acido acetico, vi si aggiunge una goccia di una soluzione concentrata di nitrito potassico, si lascia qualche minuto in riposo, quindi si osserva al microscopio: cristalli gialli, caratteristici, di cobaltinitrito potassico (fig. 8), indicano presenza di cobalto (catione Co^{++}):

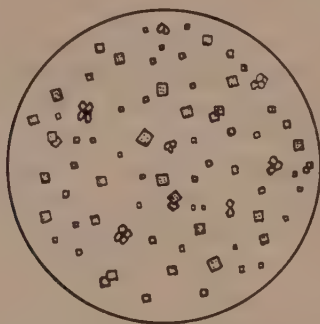


Fig. 8.

b) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, si mantiene inalterata;

c) il colore è insolubile in soluzione di idrossido di sodio.

IV. Il colore è parzialmente solubile in acido cloridrico.

In tal caso il colore in esame è *Terra Verde* (argilla magnesiaca, colorata da silicato ferroso), il che viene confermato con i seguenti saggi:

a) una goccia del soluto cloridrico dà con una goccia di soluzione di solfocianato potassico una colorazione rosso-sangue e con una goccia di soluzione di ferrocianuro potassico un precipitato azzurro intenso: indizio della presenza di ferro (catione Fe^{+++});

b) una piccola porzione di colore, arroventata su coccio di porcellana, diviene bruno-rossastra;

c) il colore è insolubile in soluzione di idrossido di sodio.

Se le reazioni del ferro sono negative, il colore in esame può essere costituito da *Verdi di Cromo Misti* (miscela di giallo di cromo ed azzurro di Prussia); in tal caso con acido cloridrico si ottiene una soluzione gialla (sulla quale si possono eseguire le reazioni del giallo di cromo) ed un residuo azzurro (sul quale si possono eseguire le reazioni dell'azzurro di Prussia).

V. Il colore è quasi insolubile in acido cloridrico.

In tal caso esso risulta costituito da *Verde di Cromo* (sesquiossido di cromo), il che viene confermato con i seguenti saggi:

a) si porta a secco il colore trattato con acido cloridrico diluito e si aggiunge al residuo una goccia o due di acido cloridrico concentrato: il colore si discioglie lentamente e difficilmente, dando soluzione verde;

b) una piccola porzione di colore viene fusa, su di un piccolo coccio di porcellana, con una piccola quantità di carbonato sodico e nitrato di potassio: una massa gialla indica presenza di cromo (catione Cr^{+++});

c) la presenza del catione Cr^{+++} può essere confermata trattando la massa gialla, ottenuta per fusione con carbonato sodico e nitro, con una goccia di una soluzione all'1% di stricnina in acido solforico concentrato oppure con un cristallino di stricnina ed una goccia di acido solforico concentrato: una colorazione violetta, che vira al rosso, indica presenza del catione Cr^{+++13} .

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

¹³ S. AUGUSTI, Mikrochemie, 17, 17 (1935).

Tabella III: Colori Verdi.

Una piccolissima porzione di colore con acido cloridrico diluito, a caldo:					
Completamente solubile					
Con sviluppo di anidride carbonica	Con sviluppo di acido acetico	Senza sviluppo di gas			
Verde di Montagna	Verde di Schweinfurt	La soluzione cloridrica trattata con ammoniacca:			
Cu ⁺⁺ con ammoniacca (tocca); con mercurisolfocianato ammonico (micr.); con acido acetico, acetato ammonico e nitrato potassico (micr.)	Cu ⁺⁺ come Verde di Montagna; arroventamento: odore di aglio (As) e residuo bruno; NaOH: azzurra; a caldo gialla, poi rossa	Colorazione azzurra intensa			
		Un'altra piccola porzione di colore con NaOH:	Non si altera		
		a caldo annerisce: Verde di Brema	Verde di Cobalto		
		Cu ⁺⁺ come Azzurro di Montagna; arroventamento: nero	Co ⁺⁺ con nitrato potassico (micr.); arroventamento: nessuna alterazione: NaOH: insolubile		
arroventamento: nera			Reazioni del ferro negative:		
NaOH: insolubile; a caldo annerisce			Verdi di Cromo Misti		
			Soluzione gialla (reazioni del giallo di cromo); residuo azzurro (reazioni dell'azzurro di Prussia)		
			Terra Verde		
			Fe ⁺⁺⁺ con solfocianato potassico o ferrocianuro potassico (tocca); arroventamento: bruno-rossastro; NaOH: insolubile		
			Quasi insolubile		
			Verde di Cromo		
			con acido cloridrico concentrato: soluzione verde; fusione con carbonato sodico e nitro: massa gialla; soluzione solforica di stricnina (tocca).		

Sommario.

L'A. descrive un metodo analitico che permette il riconoscimento microchimico sistematico dei colori minerali più comunemente adoperati in pittura.

In una prima nota [Mikrochemie XVII, I—10 (1935)] è stato descritto il procedimento analitico consigliato per l'esame dei colori bianchi; in questa nota viene descritto il procedimento consigliato per l'esame dei colori azzurri e verdi.

Zusammenfassung.

Systematische Methode zur Erkennung der Mineralfarben.

II. Blaue und grüne Farben.

Die blauen Farben werden unterschieden: 1. Nach ihrem Verhalten gegenüber Natronlauge in der Wärme. Berlinerblau gibt einen rotbraunen Niederschlag, die andern in Betracht gezogenen Farben bleiben unverändert. 2. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, entwickelt Ultramarin H_2S , Bergblau CO_2 , Bremerblau löst sich ohne Gasentwicklung, Kobaltblau und Smalteblau bleiben unverändert. In den beiden letzten Fällen kann Co nachgewiesen werden. Kobaltblau ist unlöslich in Salzsäure (1:1) auch beim Kochen, während Smalteblau sich teilweise löst und einen Rückstand von Kieselsäure hinterläßt. — Die grünen Farben werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Berggrün löst sich unter CO_2 -Entwicklung, Schweinfurtergrün entwickelt Essigsäuredämpfe, Bremergrün, Scheeles Grün und Kobaltgrün (Rinmanns-Grün) lösen sich vollständig ohne Gasentwicklung. Die letzteren drei Farben werden durch den Nachweis von Cu, von Cu und As, resp. von Co identifiziert. Tritt nur teilweise Lösung in verdünnter Salzsäure ein, so handelt es sich um Grünerde (Fe-Nachweis!) oder um gemischte Chromfarben (Grünzinnober, Ölgrün); in letzterem Falle ist Cr und Berlinerblau nachweisbar. Ist endlich die Farbe in verdünnter Salzsäure praktisch unlöslich, so wird man in konz. Salzsäure lösen und den Cr-Nachweis führen: Chromgrün. — In allen Fällen werden geeignete mikrochemische Spezialreaktionen auf die nachzuweisenden Elemente angegeben.

DER MIKROCHEMISCHE NACHWEIS DES CONIINS UND NIKOTINS.

Von

R. FISCHER UND W. PAULUS.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 7. März 1935.)

Flüchtige Substanzen lassen sich vorteilhaft mit Hilfe des Räu-
cherverfahrens nachweisen. Man bringt die zu untersuchende Sub-
stanz in einen Mikrobecher oder in ein kleines Erlenmeyerkölbchen
und überdeckt die Öffnung mit einem Objektträger, der unter-
seits im Hängetropfen das betreffende Reagens gelöst enthält.
Beim Erwärmen des Gefäßes verflüchtigt sich die Substanz, die
Dämpfe kommen mit dem Reagentropfen in Berührung und ver-
ursachen darin die Bildung von Kristallen; von den Kristallen
wird der Mikroschmelzpunkt bestimmt, womit die gesuchte Sub-
stanz sichergestellt ist. Diese Arbeitsmethode hat sich bereits
beim Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone bewährt¹. Bei dem
Verfahren ist die Wahl des richtigen Reagens im Hängetropfen
sowie die Bestimmung des Mikroschmelzpunktes von Wichtigkeit,
denn durch letzteren wird erst eine Identifizierung der erhaltenen
Kristallfällung gewährleistet.

Das Coniin läßt sich mit dieser Methode, selbst wenn es in
stark verunreinigter Lösung vorkommt, noch in hoher Verdün-
nung als Pikrolonat nachweisen. Die Ausscheidung des Coniins
nach peroraler Einnahme erfolgt zum Teil unzersetzt im Harn²
und dieser stellt daher für den Nachweis des Alkaloids bei Ver-

¹ R. FISCHER, Mikrochemie **13**, 123 (1933); R. FISCHER und A. MOOR,
Mikrochemie **15**, 74 (1934); R. FISCHER und A. MOOR, Arch. Pharm. u. B.
Dtsch. Pharm. Ges. **372**, 691 (1934).

² A. THADDEA, Arch. exp. Pharmacol. **162**, 385 (1931).

giftungen das geeignetste Untersuchungsmaterial dar. Man arbeitet in folgender Weise:

Etwa 100 ccm Harn werden nach dem Alkalisieren mit Kalilauge 2mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte schüttelt man hierauf 4mal mit 1 ccm 1%iger Salzsäure. Die abgetrennte wässrige Flüssigkeit erwärmt man, um den Äther zu vertreiben, gießt sie in einen Erlenmeyerkolben von 50 ccm Inhalt und alkalisiert mit Kalilauge. Sodann wird ein 10 cm langes und 1 cm dickes Glasrohr, das an einem Ende sich zu einem Trichterchen von etwa 2 cm Durchmesser erweitert, mit Hilfe eines dicht schließenden Stopfens auf dem Kolbenhals befestigt. Man bedeckt nun das plangeschliffene, trichterförmig er-

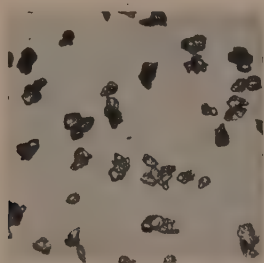


Abb. 1. Vergr. 177fach.
Coniinpikrolonat $F = 192^{\circ}40'$.

weiterte Ende des Glasrohres mit einem kurzen Objektträger, der unterseits den Reagenstropfen trägt. Dieser besteht in einer gesättigten Lösung von Pikrolonsäure in 20%igem Alkohol. Der Erlenmeyerkolben wird nun auf eine Heizplatte gestellt, die eine Temperatur von 150 bis 160° besitzt. Den Objektträger beschwert man zweckmäßig mit einem Metallblock oder einem 20-g-Gewicht. Die Dämpfe der sich verflüchtigen Base erreichen den Tropfen und bilden dann einen Niederschlag. Unter dem Mikroskop besteht derselbe aus Aggregaten kleiner viereckiger Kristalle, die zuweilen auch in Gruppen und Reihen angeordnet sind (s. Abb. 1). Beim Erhitzen des Kolbens ist darauf zu achten, daß der Reagenstropfen nicht durch sich kondensierendes Wasser verdünnt wird und zerfließt. Das Erhitzen ist in diesem Falle auf einige Zeit zu unter-

brechen. Haben sich im Probetropfen eine genügende Anzahl von Kristallen gebildet, so werden diese zwischen Deckglas und Objektträger mit Hilfe eines Filtrierpapierstreifens gewaschen. Da infolge der Kleinheit der Kristalle die Gefahr eines Wegspülens besteht, empfiehlt es sich, die zwischen Deckglas und Objektträger befindliche Flüssigkeit vor jedem weiteren Wasserzusatz völlig abzusaugen und das Waschwasser nur in kleinen Tropfen zuzusetzen. Die Kristalle sind in Wasser sehr schwer löslich, man kann daher gründlich waschen, ohne befürchten zu müssen, daß die Kristalle verschwinden. Nach dem Trocknen wird der Mikroschmelzpunkt bestimmt. Wenn es sich um Coniin handelt, findet man 192 bis 194°, den Schmelzpunkt des Coniinpikrolonats. Es



Abb. 2. Vergr. 177fach.
Nikotinipikrat $F = 218^\circ$.

lassen sich mit dieser Methode noch 50 γ Coniin in 50 g Harn erkennen, was einer Verdünnung von 1 : 1,000.000 entspricht.

Mit dieser Methode gelingt der Nachweis des Coniins auch in Organen. Zum Versuch wurden 50 g Leber mit 50 γ Coniin versetzt und gründlich verrieben. Nach einigen Tagen wurde das Material nach Zusatz von Alkali mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt dann wie oben beim Harn erwähnt, weiterbehandelt. Es gelang auch noch bei dieser Verdünnung, die Kristalle des Coniinpikrolonates zu erhalten. Die Verdünnung, bei der der Nachweis eben noch gelingt, beträgt somit 1 : 1,000.000.

Zum chemischen Nachweis des Coniins benutzte O. KRAYER³ unter anderem das Aussehen des kristallisierten Sublimates des

³ Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **162**, 342 (1931).

salzsauren Coniins. Wie schon öfter an anderer Stelle betont, ist es nur in den seltensten Fällen möglich, aus der Form der in einem Mikrosublimat erhaltenen Kristalle bindende Schlüsse zu ziehen. Eine sichere Identifizierung gewährt lediglich die Bestimmung des Mikroschmelzpunktes. Auf dieser Basis läßt sich das Coniin auch als salzsaures Salz nachweisen, da es die Eigenschaft hat, leicht in schönen Kristallen zu sublimieren. Im Gang der toxikologischen Analyse wird das Coniin jedenfalls im Ätherextrakt als Base erhalten. Dieser Ätherextrakt wird durch Zusatz von saurem Äther angesäuert und nach dem Einengen durch Abtropfen in ein Mikroschälchen verdunstet. Der Rückstand liefert bei der Sublimation (140 bis 160°, 4 mm Abstand) ein Sublimat, das bei 218° schmilzt. Bei geringen Mengen von Coniin, unter 200 γ , läßt sich jedoch die Schmelzpunktbestimmung nicht durchführen, da die Kristalle bereits vor dem Erreichen des Schmelzpunktes sich verflüchtigen.

Es bietet also die oben beschriebene Identifizierung des Coniins als Pikrolonat den Vorteil, daß die Schmelzpunktbestimmung noch mit außerordentlich geringen, im Probetropfen vorhandenen Kristallmengen durchgeführt werden kann, da diese nicht flüchtig sind. Außerdem gewährt die durch die Verbindung mit Pikrolonsäure sich ergebende Molekülvergrößerung noch eine gewisse Empfindlichkeitssteigerung. Liegt genügend Untersuchungsmaterial vor, dann kann es vielleicht von Vorteil sein, beide genannten Methoden zu kombinieren.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß sich das Coniin mit der oben beschriebenen Methode auch in den Schierlingsfrüchten nachweisen läßt. Aus einem Früchtchen, das man in einer abgeschliffenen, etwa 8 cm langen Epruvette, mit 3 Tropfen Lauge zerdrückt, erhält man noch Kristalle des Pikrolonats: der Mikroschmelzpunkt der Kristalle bei dieser direkten Räucherung liegt bei 190°. Nimmt man für ein Früchtchen ein Gewicht von etwa 2 mg an, so können also, bei einem Alkaloidgehalt von etwa 0,5%, im Früchtchen höchstens 10 γ Coniin vorhanden sein.

Das Nikotin läßt sich prinzipiell mit derselben Methode und Apparatur nachweisen wie das Coniin, da auch dieses Alkaloid als Base flüchtig ist. Als Reagentropfen dient in diesem Falle eine gesättigte wässrige Pikrinsäurelösung. Bei Gegen-

wart von Nikotin in den aufsteigenden Dämpfen entstehen nach einiger Zeit gelbe Nadeln. Diese werden wegen der nicht unbedeutlichen Wasserlöslichkeit nur kurz gewaschen und zeigen nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 218° . Bei Benützung des Erlenmeyerkölbchens mit aufgesetztem Rohr lassen sich auf diese Weise noch 400 γ Nikotin nachweisen.

Wesentlich empfindlicher wird die Methode, wenn man beim Nikotin in folgender Weise verfährt: Der die Base enthaltende Ätherauszug wird mit neutralem Wasser zweimal gewaschen und dann in eine Epruvette mit ausgezogener Spitze oder in einen länglichen Scheidetrichter mit abgeschnittenem Ausflußrohr eingefüllt. Zu dieser Ätherlösung setzt man 2 Tropfen einer gesättigten Pikrinsäurelösung und schüttelt durch. Bei Gegenwart von Nikotin entstehen in der wässrigen Flüssigkeit Kristalle des Nikotinpikrates, die in Äther praktisch unlöslich, in gesättigter Pikrinsäurelösung schwer löslich sind. Den Tropfen der wässrigen Flüssigkeit mit den darin befindlichen Kristallen bringt man auf einen Objektträger, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht kurz. Nach dem Trocknen bestimmt man den Mikroschmelzpunkt, der bei Gegenwart von Nikotin zu 218° gefunden wird. Mit diesem Verfahren läßt sich das Nikotin im Harn noch in einer Verdünnung von 1:500.000 (100 γ in 50 g Harn) nachweisen. Auch in Organteilen gelingt der Nachweis nach diesem Verfahren.

MIKROJODATOMETRISCHE BESTIMMUNGEN.

Von

I. M. KORENMAN,

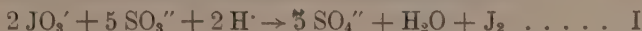
Odessa.

(Eingelangt am 1. Januar 1935.)

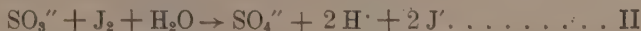
Von L. ANDREWS¹, G. S. JAMIESON² sowie von R. LANG³ sind zahlreiche maßanalytische Bestimmungsmethoden unter Verwendung von Kaliumjodat als Maßflüssigkeit beschrieben worden, die auf der Bildung von Chlorjod oder Jodeyan beruhen. Im Nachfolgenden sei die direkte Titration von Sulfiten und Zinn(II)salzen mittels Kaliumjodat in mineralsaurer Lösung beschrieben.

Bestimmung von Sulfit.

Die Reaktion zwischen Kaliumjodat und Sulfiten ist von A. SCHWICKER⁴ in der Art zur Bestimmung von Sulfit verwendet worden, daß er zu 10—20 ccm der mit H₂SO₄ oder H₃PO₄ angesäuerten Lösung in Gegenwart von Stärkelösung die zu analysierende Lösung einfließen ließ. Dabei tritt zunächst eine an Intensität immer mehr zunehmende Blaufärbung auf:



Ist alles Jodat nach I verbraucht, so setzt sich das weiter zugesetzte Sulfit mit dem Jod nach II um:



Das Ende der Titration wird dann an dem Verschwinden der Jodstärkereaktion erkannt.

Dieses Bestimmungsverfahren ist meines Erachtens unbequem, besonders bei geringen Mengen der zu untersuchenden Lösung. Ich

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); vgl. auch I. M. KOLTHOFF, Maßanalyse, Bd. 2, 449 (1932).

² Vgl. I. M. KOLTHOFF, l. c., 451.

³ Ztschr. anorgan. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229, 279 (1925); **144**, 75 (1925); I. M. KOLTHOFF, l. c., S. 452.

⁴ Ztschr. analyt. Chem. **77**, 161 (1929).

habe gefunden, daß eine direkte Titration von Sulfit mit Kaliumjodat auf folgende Weise gelingt:

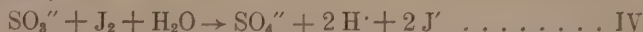
2—5 ccm der verdünnten Sulfitlösung bringt man in ein Probiergläschen, fügt ca. 0,5 ccm H_2SO_4 (1:5) und einige Tropfen Stärke hinzu und titriert unter Umschütteln mit 0,01 n- KJO_3 -Lösung bis zum Auftreten einer schwachen, bleibenden Blaufärbung.

Dabei finden folgende Reaktionen statt:

Zunächst entsteht gemäß III



freies Jod, das aber durch noch vorhandenes Sulfit reduziert wird (vgl. IV).



Nachdem alles Sulfit verbraucht ist, bewirkt der erste Tropfen an überschüssigem Jodat eine schwache Blaufärbung durch die Umsetzung V:



Aus Gleichung III und IV folgt, daß ein Gramm-Äquivalent Sulfit einem halben Gramm-Molekül entspricht.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Gegenüberstellung von nach der Jodat- und Jodtitration erhaltenen Sulfitwerten.

NN		Titration mit Jod	Titration mit KJO_3	Differenz
		Ermittelte Konzentration		%
1	Na_2SO_3 - Lösungen	0,023496 n	0,023364 n	0,56
2		0,011589 „	0,011628 „	0,33
3		0,008640 „	0,008720 „	0,93
4		0,008520 „	0,008500 „	0,23
5		0,005749 „	0,005720 „	0,50
6		0,005560 „	0,005560 „	—
7		0,000653 „	0,000650 „	0,46
8	NaHSO_3 - Lösungen	0,007855 n	0,007880 n	0,32
9		0,007729 „	0,007800 „	0,92
10		0,003239 „	0,003280 „	1,26
11		0,001314 „	0,001320 „	0,46
12	SO_2 - Lösungen	0,010819 n	0,010750 „	0,63
13		0,005796 „	0,005750 „	0,79
14		0,002584 „	0,002550 „	1,31
15		0,001159 „	0,001130 „	1,72

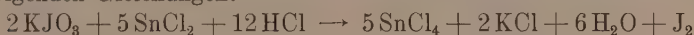
Die Tabelle zeigt, daß die Titration in beiden Fällen noch übereinstimmende Resultate liefert. Aus der folgenden Aufstellung ist zu ersehen, daß auch eine Übereinstimmung mit der Methode nach SCHWICKER besteht.

NN	Titration nach Schwicker	Direkte Titration mit KJO_3	Differenz ‰
1	0,018660 n	0,018700 n	0,53
2	0,012195 „	0,012300 „	0,85
3	0,007410 „	0,007500 „	1,20
4	0,007143 „	0,007250 „	1,61
5	0,003570 „	0,003500 „	1,96

Um einer Autoxydation des Sulfits durch Luft vorzubeugen, müssen zur Lösung oxydationshemmende Stoffe zugesetzt werden. Nach meinen Beobachtungen vermindert sich der Titer der Sulfitlösungen bei Zusatz von 0,5—1% Glykose innerhalb von einigen Stunden nicht in merklicher Weise.

Bestimmung von Zinnchlorür.

Die direkte Titration von SnCl_2 mit KJO_3 -Lösung verläuft nach folgenden Gleichungen:



2—5 ccm der SnCl_2 -Lösung werden mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, Stärke zugesetzt und mit 0,01 n- KJO_3 -Lösung bis zum Auftreten einer schwachen Blaufärbung titriert.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Gegenüberstellung der durch direkte Titration mit Jodat ermittelten Werte mit den Werten der Jodtitration, aus denen eine befriedigende Übereinstimmung hervorgeht.

NN	Titration mit Jodlösung	Titration mit KJO ₃ -Lösung	Differenz ‰
	Ermittelte Konzentration		
1	0,011057 n	0,010950 n	0,96
2	0,005526 „	0,005500 „	0,47
3	0,002883 „	0,002850 „	0,14
4	0,001345 „	0,001333 „	0,11
5	0,000600 „	0,000601 „	0,16

Versuche einer direkten Titration von Hyposulfiten und Sulfiden in saurer Lösung mit Jodat führten nicht zum Ziele, es wurden hiebei stets zu hohe Werte erhalten.

Durch die vorstehenden Untersuchungen wurde die Möglichkeit nachgewiesen, Jod durch Jodat bei mikrojodatometrischen Bestimmungen von Sulfit und Zinn(II)salzen zu ersetzen. Damit sind folgende Vorteile verbunden: Die Herstellung der Maßflüssigkeit erfolgt durch einfaches Abwägen von chemisch reinem und trockenem Kaliumjodat auf der Analysenwaage ohne besondere Vorichtsmaßregeln, während die Abwägung von Jod gewisse Vorichtsmaßnahmen zur Verminderung eines Jodverlustes durch Verdunstung erfordert. Verdünnte Jodlösungen verändern allmählich ihren Titer und es muß dieser möglichst oft geprüft werden. Hingegen sind Lösungen von Kaliumjodat stabil. Nach G. S. JAMIESON's⁵ Angaben erleiden KJO_3 -Lösungen (wahrscheinlich 0,1 n) keine Veränderung im Titer im Laufe von 10 Jahren, 0,01 n Lösungen bleiben nach W. ROMAN⁶ drei Wochen lang titerbeständig.

⁵ Ztschr. analyt. Chem. **77**, 62 (1929).

⁶ Biochem. Ztschr. **207**, 416 (1929).

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.

Prof. Dr. F. FUHRMANN (*wird später ankündigen*).

Privatdozent Dr. J. DONAU (*wird später ankündigen*).

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

- a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
- b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*

Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree“ in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtsmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Neue Lehrbücher der anorganischen Chemie.

FR. EPHRAIM. *Anorganische Chemie*. 5. Aufl. Mit 88 Abb. und 5 Tafeln. Th. Steinkopff, Dresden, 1934. XII, 841 S. Preis geb. RM 18.—.

A. SMITH und J. D'ANS. *Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie auf elementarer Grundlage*. G. Braun, Heidelberg, 1933. XII, 807 S. Preis geb. RM 14.—.

E. H. RIESENFELD. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. S. Hirtzel, Leipzig, 1934. XXIV, 698 S. Preis. geh. RM 14.—, geb. RM 15.—.

Die zahlreichen Neuerscheinungen auf dem Gebiete der anorganischen Lehrbuchliteratur sind eine Folge der ungemein raschen Entwicklung und Ausdehnung der anorganischen Chemie in den letzten beiden Jahrzehnten. Sowohl die Verfeinerung der experimentellen Technik und aller dazugehörigen Hilfsmittel, als auch neue theoretische Erkenntnisse haben das Gebiet der anorganischen Chemie in praktischer und theoretischer Hinsicht ungemein erweitert und viele neue Berührungspunkte mit anderen Wissensgebieten, vor allem mit der Physik, aber auch mit der Mineralogie, Geologie und Technik geschaffen. Diese neue Entwicklung bringt es mit sich, daß alte und lange Zeit bewährte Lehrbücher selbst durch Ergänzung und Erweiterung des Stoffes, dem derzeitigen Stand der Entwicklung nicht mehr völlig gerecht werden, und deshalb eine Neuordnung in der Darstellungsart erforderlich geworden ist. Vor allem sind es die Forschungsergebnisse über Struktur und Gesetze des festen Aggregatzustandes und die Atomphysik, die zu einer Neugestaltung des Lehrstoffes auch in den Lehrbüchern für Anfänger nötigen. Die Berücksichtigung des Umfangs und der Tiefe der anorganischen Chemie und deren Zusammenhänge mit anderen Wissensgebieten bedeutet jedenfalls eine wesentliche Erschwerung bei der Abfassung einschlägiger Lehrbücher, sofern diese sowohl Anfängern die Grundkenntnisse und Tatsachen der modernen anorganischen Chemie als auch Fortgeschrittenen die neuere Entwicklung vermitteln soll.

Im Hinblick auf eine Erfassung des Gesamtgebietes der anorganischen Chemie hat das Lehrbuch von F. EPHRAIM, das nunmehr innerhalb kurzer Zeit in der 5. Auflage erschienen ist, den leichteren Standpunkt, da es gewisse Vorkenntnisse voraussetzt. Dies hat eine von der lange Zeit üblichen Lehrbuchliteratur vollständig verschiedenartige Anordnung des Stoffes, nämlich die Zusammenfassung gleichartiger Verbindungstypen ermöglicht; die überaus freundliche Aufnahme des Werkes schon beim Erscheinen der 1. Auflage ist wohl zum wesentlichen Teil auf die von EPHRAIM erstmalig bewirkte „Neuorientierung“ zurückzuführen. Die originelle, von EPHRAIM auch in der 5. Auflage beibehaltene Anordnung des Stoffes gewährt nicht nur den Vorteil einer großen Übersichtlichkeit, sondern bietet auch die Möglichkeit eine solche Fülle von wichtigen Einzeltatsachen unterzubringen, daß das Lehrbuch stellenweise den

Charakter eines Handbuches annimmt und als Nachschlagewerk dienen kann. Ein besonderer Vorteil und Anreiz des EPHRAIM'schen Buches ist die weitgehende Berücksichtigung der Strukturlehre anorganischer Verbindungen. Es bringt nicht nur eine in der anorganischen Lehrbuchliteratur bisnun einzigartig stark betonte Darstellung der WERNER'schen Koordinationslehre, sondern berücksichtigt auch die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiete des Atom- und Molekülbaues, soweit diese den Rahmen der Chemie nicht wesentlich überschreiten, sowie der durch die Röntgenanalyse in steigendem Maße erschlossenen Struktur der festen Körper. In welcher rascher Entwicklung sich gerade die letztgenannten Gebiete der anorganischen Chemie, sowie gewisse experimentelle Spezialforschungen befinden, zeigt ein Vergleich der letzten Auflage des Buches mit den früheren. Als Schlagworte seien nur das schwere Wasser, die Aufklärung der Struktur der Silikate, sowie die Berücksichtigung der von W. HIEBER bearbeiteten Carbonylverbindungen genannt. Wenngleich durch den großen Umfang und Inhalt des Werkes eine Reihe von Flüchtigkeiten verblieben sind, so macht die flüssige Darstellung auch schwieriger Kapitel im EPHRAIM'schen Lehrbuch das Studium desselben zu einem wahren Genuß und es darf wohl das EPHRAIM'sche Lehrbuch neben dem bekannten Lehrbuch von REMY als ein Standardwerk der anorganischen Chemie bezeichnet werden.

Im Gegensatz zu dem EPHRAIM'schen Lehrbuch ist das Buch von SMITH und D'ANS in erster Linie für den Anfänger bestimmt. Das Hauptmerkmal dieses Lehrbuches ist die ausgiebige Behandlung der physikalischen Chemie, die soweit geht, daß es stellenweise als eine Einführung in die physikalische Chemie angesehen werden kann. Zweifellos bietet diese Art der Darstellung der anorganischen Chemie besonders für den Anfänger einen sehr hoch einzuschätzenden Vorteil, denn es wird dadurch das Verständnis für die theoretische Chemie geweckt und erfolgreich gefördert. Entsprechend der besonderen Betonung der physikalischen Chemie ist der Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlage der anorganischen Chemie, wie Molekül- und Atom-begriff, Verbindungsbildung etc. ein sehr weiter Raum gewidmet. Besonders lobend hervorzuheben ist auch die mustergültige Beschreibung zahlreicher einfacher Versuchsanordnungen zur Erläuterung der physikalisch-chemischen Grundgesetze. Trotz des geringen Umfanges des Buches ist das darin enthaltene Tatsachenmaterial durch eine knappe Darstellung sehr groß. Dem Referenten würde es als wünschenswert erscheinen, Begriffe wie Kern- und Elektronenspin etc., die für den Anfänger wohl kaum verständlich sein können, nicht in ein ausgesprochenes Anfängerlehrbuch aufzunehmen. Dagegen ist der Anhang über die Geschichte der Chemie im Interesse des Anfängers besonders zu begrüßen.

Das Lehrbuch von RIESENFELD, vom Autor für den Anfänger bestimmt, geht in Wirklichkeit über das gesteckte Ziel weit hinaus. Die theoretischen Abschnitte über Atom- und Molekülbau, über Isotopenforschung, die neuen Theorien über das Wesen der chemischen Bindung, Konstitution der Säuren und Basen etc. wird sicherlich und besonders dem bereits vorgeschrittenen

Chemiker viel Neues und Wissenswertes bieten. Dagegen dürfte es zweifelhaft sein, ob auch der Anfänger solchen Ausführungen mit vollem Verständnis wird folgen können, manches wird wohl bei Beginn des Studiums der Chemie eine unnötige Belastung darstellen. Es dürfte angezeigt sein, das Lehrbuch so auszugestalten, daß es für den zumindest etwas vorgebildeten Chemiker dienen kann. Dadurch könnten gewisse primitive Darstellungen und elementare Erläuterungen, die zwangsläufig in einem Gegensatz zu der sonst ausgezeichneten Darstellung schwierigerer Gebiete geraten, ausgelassen werden, desgleichen könnten auch manche physikalisch-chemische Darstellungen, wie komplizierte kinetische Differenzialgleichungen, die in diesem Rahmen nicht genügend begründet werden können, wegfallen. Abgesehen von diesen Mängeln und einigen kleinen sachlichen Fehlern bei Detailangaben, die zum Großteil nur Schönheitsfehler darstellen, bringt das Buch von RIESENFELD in ausgezeichneter, didaktisch sehr geschickter und einwandfreier Form eine Fülle interessanter Darstellungen und es kann jedem Chemiker, der Interesse für die neue theoretische anorganische Chemie besitzt, auf das wärmste empfohlen werden.

F. FEIGL.

Chemisch-technische Bezugsquellen mit Adreßbuch der chemischen Industrie. Von Dr. H. BODENBENDER; Berlin-Steglitz, Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender. XVI + 368 Seiten, Großformat, gebunden 12.— RM.

Das Buch ist vor allem als übersichtlicher Bezugsquellennachweis für die gesamte chemische, pharmazeutische und kosmetische Industrie, ferner für Laboratorien, Untersuchungsanstalten, Großhandlungen etc. wertvoll. Es enthält in seinem ersten Teil in alphabetischer Reihenfolge alle wichtigen chemischen Rohstoffe, Halb- und Fertigprodukte, sowie Apparate, Maschinen, Werkstoffe und Hilfsmittel für die chemische, chemisch technische, pharmazeutische und kosmetische Industrie. Bei der Angabe chemischer Produkte finden sich auch Hinweise über deren chemische und physikalische Eigenschaften, Formeln und Molekulargewichte, ferner ist bei vielen Stoffen deren Verwendungszweck schlagwortartig angegeben. Bei allen Produkten finden sich die hiefür in Betracht kommenden Bezugsquellen.

Der zweite Teil des Buches bringt ein nach Ortschaften geordnetes Adreßbuch sämtlicher Firmen, die der chemischen Industrie, dem Maschinen- und Apparatebau und sonst verwandten Zweigen angehören. Die Angaben der von den Firmen hergestellten Artikel ermöglicht ein leichtes Auffinden derselben auch in den entsprechenden Bezugsquellen des ersten Teiles. Außer den Fabriken sind auch die Unternehmungen des Großhandels angegeben, bei denen die entsprechenden Produkte oder Behelfe erhältlich sind.

Dem Bezugsquellennachweis ist eine Einführung in die chemisch-technische Literatur vorangestellt, die dem Außenstehenden aber auch vielen Fachgenossen wünschenswerte Hinweise vermittelt.

Das Buch ist vor allem durch sein umfassendes Adressenmaterial für jeden, der auf dem Gebiete der Chemie tätig ist, von großem Nutzen, denn es erspart oft zeitraubende Nachfragen und Erkundigungen.

F. FEIGL.

Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren. Von G. JANDER und K. F. JAHR. Band 221 und 1002 der Sammlung Göschen. W. de Gruyter, Berlin-Leipzig 1935. Preis geb. je RM 1.62.

Die Autoren der vorliegenden Bändchen verstehen es in ausgezeichneter Weise auf einem relativ kleinen Raum ein großes Tatsachenmaterial unterzubringen. Die beiden Bändchen enthalten nicht nur eine große Zahl praktischer Vorschriften, sondern auch eine klare und leicht verständliche Darstellung der theoretischen Grundlagen, zahlreicher maßanalytischer Methoden. Zunächst wird die „klassische Maßanalyse“ mit chemischer Indizierung des Äquivalenzpunktes von maßanalytisch verwertbaren Umsetzungen beschrieben; die Stoffanordnung dieses Abschnittes weicht von der bisher üblichen insofern ab, als zuerst die Oxydations-Reduktionsanalysen, dann die Neutralisations- und zuletzt erst die Fällungsanalysen besprochen werden. Ob diese Anordnung zweckmäßiger und didaktisch richtiger ist als die bisnun bewährte Voranstellung der zweifellos einfacheren Vorgänge der Neutralisations- und Fällungsanalyse mag dahingestellt bleiben. Anschließend an die klassische Maßanalyse werden die theoretischen und praktischen Grundlagen der Leitfähigkeitstiteration und schließlich die potentiometrische Maßanalyse in knapper aber inhaltsreicher Darstellung erläutert. Die Beschreibung der zahlreichen Titrationsverfahren ist leicht verständlich und trägt auch der neueren und neuesten Entwicklung der Maßanalyse in jeder Weise Rechnung. Es wäre empfehlenswert in der nächsten Auflage auch die Cerimetrie bei den klassischen Methoden zu besprechen, da neuerdings im Ferro-Phenantrolinkomplex ein ausgezeichnete Redox-Indikator für zahlreiche Titration mit Cerisalzen als Maßlösung gefunden wurde. Auch ein Hinweis auf die Jodatmethoden von ANDREWS und LANG wäre erwünscht.

Die beiden Bändchen tragen zweifellos dem Bedürfnis nach einer gemeinsamen Darstellung klassischer und elektrochemischer Methoden der Maßanalyse Rechnung und es kann die Verwendung derselben vor allem Studierenden zwecks schneller Einführung in das behandelte Gebiet bestens empfohlen werden.

P. KRUMHOLZ.

A German-English Dictionary for Chemists. By AUSTIN M. PATTERSON, Ph. D. Vice-President and Professor of Chemistry, Antioch College. Second edition. New York, John Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Limited. 1935. 411 Seiten. Preis 15 s.

Das in II. Auflage erschienene deutsch-englische Vokabular für Chemiker enthält außer mehr als 42.000 deutschen Schlagwörtern und Abkürzungen, bzw. deren englischen Übersetzungen und Bedeutungen eine Tafel mit Frakturlettern und deren Äquivalente in Antiquadruk, eine Tafel der verwendeten Abkürzungen und eine Einleitung, in der die allerwichtigsten Regeln hinsichtlich der Schreibweise deutscher Wörter, namentlich in der chemischen Nomenklatur, angeführt werden. Es erscheinen nicht nur die chemischen Fachausdrücke vollständig aufgenommen, sondern auch reichlich die wichtigsten Fachausdrücke

aus den Nachbargebieten der Chemie und der täglichen Umgangssprache berücksichtigt. Auch den bis in die jüngste Zeit reichenden Errungenschaften der Wissenschaft ist gewissenhaft Rechnung getragen. Als nicht zu unterschätzende Vorzüge sind noch das handliche Format, der schöne, durchbiegbare Einband und die übersichtliche, das Auge trotz des Kleindruckes nicht ermüdende Druckanordnung hervorzuheben. Das Buch stellt somit ein ganz ausgezeichnetes deutsch-englisches Wörterbuch für den Chemiker dar, und zwar nicht nur für denjenigen, der die deutsche Fachliteratur als englisch Sprechender verstehen will, sondern auch der Deutsche wird AUSTIN M. PATTERSON'S Dictionary mit bestem Nutzen gebrauchen.

R. WASICKY.

VARIA.

Prof. Dr. A. Tschirch, Bern, hat aus Altersrücksichten sein Amt als ao. Mitglied des Leitenden Ausschusses für die eidgenössischen Medizinalprüfungen niedergelegt. An seine Stelle wurde **Prof. Dr. PAUL CASPARIS** gewählt.

Dr. Otto Dafert hat sich an der Universität Wien als Privatdozent für pharmazeutische Chemie habilitiert.

Die 48. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker findet in Königsberg in der Zeit vom 2.—7. Juli 1935 statt. Die Fachgruppe für analytische Chemie hat als Verhandlungsgegenstand „Anwendung physikalischer Methoden in der analytischen Chemie“ gewählt.
